

SÉRIE A, N° 1285

N° D'ORDRE :

2154

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. J. GILLES

Assistant à l'Université de Nancy

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA STRUCTURE DES SPECTRES
ATOMIQUES DU SOUFRE. CONTRIBUTION A L'ÉTA-
BLISSEMENT DE RELATIONS ENTRE SPECTRES DE
MÊMES MULTIPLICITÉS

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 Novembre 1930 devant la Commission d'examen.

MM. COTTON *Président.*

PASCAL.....
DARMOIS } *Examineurs.*
CROZE..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1930

SÉRIE A, N° 1285

N° D'ORDRE :

2154

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. J. GILLES

Assistant à l'Université de Nancy

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA STRUCTURE DES SPECTRES
ATOMIQUES DU SOUFRE. CONTRIBUTION A L'ÉTA-
BLISSEMENT DE RELATIONS ENTRE SPECTRES DE
MÊMES MULTIPLICITÉS

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 Novembre 1930 devant la Commission d'examen.

MM. COTTON *Président.*

PASCAL.....

DARMOIS.....

CROZE.....

} *Examineurs*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS.

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1930

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... G. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires.. P. APPELL, M. MOLLIARD.

<i>Profess. honoraires</i> ..	}	V. BOUSSINESQ.	A. FERNBACH.
		A. JOANNIS.	A. LEDUC.
		H. LE CHATELIER.	E. HEROUARD.
		H. LEBESGUE.	



<i>Professeurs</i>	}	ÉMILE PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
		G. KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
		E. GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
		P. JANET.....	Electrotechnique générale.
		F. WALLERANT ..	Minéralogie.
		P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
		GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
		M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
		M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
		G. URBAIN.....	Chimie générale.
		ÉMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
		L. MARCHIS.....	Aviation.
		JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
		RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
		H. ABRAHAM.....	Physique.
		M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
		E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
		L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
		E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et th. des transf.
		A. COTTON.....	Physique générale.
		J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
		CHARLES FABRY....	Physique.
		CHARLES PÉREZ....	Zoologie.
		LÉON BERTRAND....	Géolog. structurale et géolog. appliquée.
		R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
		E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
		P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
		E. BLAISE.....	Chimie organique.
		P.-A. DANGEARD....	Botanique.
		P. MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
		P. WINTREBERT....	Anatomie et histologie comparées.
		O. DUBOSQ.....	Biologie maritime.
		G. JULIA.....	Mathématiques générales.
		A. MAILHE.....	Etude des combustibles.
L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.		
EUGÈNE BLOCH....	Physique théorique et phys. céleste.		
HENRI VILLAT....	Mécanique des fluides et applications.		
CH. JACOB.....	Géologie.		
P. PASCAL.....	Chimie minérale.		
LÉON BRILLOUIN ..	Théories physiques.		
V. AUGER.....	Chimie appliquée.		
E. ESCLANGON.....	Astronomie.		

E. PÉCHARD....	Chimie (Ens. P. C. N.).	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
M. GUICHARD....	Chimie minérale.	M. JAVILLIER....	Chimie biologique.
A. GUILLET....	Physique.	A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).
C. MAUGUIN....	Minéralogie.	F. PICARD.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
L. BLARINGHEM	Botanique.		
A. MICHEL-LÉVY	Pétrographie.	ROBERT-LÉVY....	Zoologie.
G. DEREIMS....	Géologie.	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
A. DENJOY.....	Calcul diff. et int.	A. GUILLIERMOND	Botanique (P. C. N.).
H. BENARD.....	Physique (P. C. N.).	A. DEBIERNE....	Radioactivité.
E. DARMOIS....	Physique.	M. FRECHET.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
G. BRUHAT.....	Physique.		
H. MOUTON.....	Chimie physique.	M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organique.

Secrétaire..... A. PACAUD

A MES PARENTS

A LA MÉMOIRE DE MON COUSIN

G. GENTET
élève de Spéciales

tué à l'ennemi.

A MES MAITRES

MM. A. COTTON

Membre de l'Institut

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

et

F. CROZE

Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy.

Hommage respectueux et reconnaissant.

RECHERCHES SUR LA STRUCTURE DES SPECTRES DU SOUFRE. CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES RELATIONS ENTRE LES SPECTRES DE MÊMES MULTIPLICITÉS

Par M. GILLES

INTRODUCTION

1. L'aspect actuel des recherches sur les spectres des éléments. — Depuis les travaux de Bohr (1913), l'étude de la structure des spectres de lignes n'a cessé de faire progresser nos connaissances sur la structure des atomes. Dès 1911, Rutherford avait montré que l'atome A d'un élément de nombre atomique Z doit être formé normalement de Z électrons gravitant autour d'un noyau central portant une charge positive Ze ; que cet atome devient un ion A^+ , A^{2+} , ... lorsque 1, 2, ... de ses électrons ont été expulsés en dehors de la sphère d'attraction du noyau. Partant de là, Bohr avait montré que l'électron unique de l'atome d'H ou de l'ion He^+ peut décrire sans rayonner les orbites telles que l'action totale de son mouvement pendant une période de sa révolution soit un multiple entier n de la constante h de Planck. Sommerfeld montra ensuite que pour définir les orbites stationnaires de chacun des électrons d'un atome, il faut introduire, en outre du quantique principal n , un second nombre quantique, le *quantique azimutal* $k \leq n$, le moment angulaire de la translation orbitale de chaque électron devant être $k \cdot \frac{h}{2\pi}$. En 1925, Uhlenbeck et Goudsmit montrèrent d'autre part que

pour interpréter un grand nombre de faits spectroscopiques il fallait admettre qu'un électron tourne sur lui-même en même temps qu'il décrit son orbite et que le moment angulaire de sa rotation est $s \frac{h}{2\pi}$ s étant un nouveau nombre quantique égal à $\frac{1}{2}$. Admettant alors que tout se passe comme si le moment angulaire de la translation de l'électron est non pas $k \cdot \frac{h}{2\pi}$ avec $k = 1, 2, 3, \dots, n$, mais $l \frac{h}{2\pi}$, avec $l = k - 1$, on arriva en particulier à interpréter la façon dont les raies spectrales se comportent dans les champs magnétiques *intenses*. A cet effet on posa d'une part que dans un tel champ les deux moments angulaires $l \cdot \frac{h}{2\pi}$ et $s \cdot \frac{h}{2\pi}$ s'orientent de façon que leurs projections respectives suivant l'axe du champ soient $m_l \frac{h}{2\pi}$ et $m_s \frac{h}{2\pi}$, m_l et m_s étant deux nouveaux nombres quantiques, dits *quantiques magnétiques*, capables de prendre les valeurs $m_l = 0 \pm 1 \dots \pm l$ et $m_s = \pm \frac{1}{2}$. On posa d'autre part qu'à un moment angulaire $l \cdot \frac{h}{2\pi}$ il correspond un moment magnétique de l magnétons de Bohr, mais qu'au moment angulaire $s \cdot \frac{h}{2\pi} = \frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$ il correspond $2s$ magnétons de Bohr.

A la vérité, il paraissait assez difficile de concevoir que le moment angulaire de translation d'un électron puisse prendre la valeur nulle qui correspond à $l = 0$. On se rappela alors que l'émission d'un spectre ne pouvait être le fait d'un atome isolé pris à un instant donné, mais celui d'un ensemble d'atomes ou celui d'un atome considéré pendant un temps très long par rapport à la durée des processus intraatomiques élémentaires. On en conclut que les données fournies par les observations spectroscopiques ne devaient pas se rapporter à la figure instantanée d'un atome, mais seulement à sa figure moyenne statistique, que par conséquent les

quantités $l \cdot \frac{h}{2\pi}$ et $s \cdot \frac{h}{2\pi}$ étaient seulement les grandeurs moyennes des moments angulaires des électrons d'un atome dans un état stationnaire donné. On en vint ainsi à considérer les modèles atomiques de Bohr et Sommerfeld comme des représentations raccourcies dans le temps, de la figure moyenne des atomes, les propriétés de cette figure moyenne étant les mêmes que si, les grands axes des orbites décrites par un électron restant définis par le quantique principal n , leurs excentricités étaient définies, non par le quantique azimutal $k = 1, 2, \dots, n$ mais par le quantique $l = k - 1$.

Une difficulté qui paraissait mineure pour la théorie de Bohr se trouvait ainsi levée. Mais on s'aperçut bientôt que pour établir une correspondance exacte entre les données de l'expérience et les conséquences de cette théorie, il fallait lui apporter une autre correction. On dut admettre que les vraies valeurs des moments angulaires d'un électron ne sont pas $l \cdot \frac{h}{2\pi}$ et $s \cdot \frac{h}{2\pi}$ mais $\sqrt{l(l+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$ et $\sqrt{s(s+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$. Il apparaissait ainsi que même si on l'interprétait d'une façon statistique, la conception des orbites stationnaires ne fournit qu'un modèle asymptotique de la figure de l'atome, valable seulement en toute rigueur pour les valeurs très grandes des nombres quantiques définissant ses états stationnaires. C'est qu'en effet, la notion de trajectoire, quand il s'agit d'orbites aussi petites que les orbites électroniques, n'a pas plus de sens que la notion de rayon lumineux quand il s'agit de rayons courbes ayant un rayon de courbure du même ordre de grandeur que la longueur λ des ondes propagées. A la considération des rayons, il faut substituer alors celle des ondes dont les rayons lumineux marquent dans les conditions normales les directions de propagation. L. de Broglie a montré que pour traiter des phénomènes atomiques, il faut de même substituer à la mécanique des trajectoires électromagnétiques, une mécanique ondulatoire et associer un système d'ondes à chaque électron. Partant de là, Schrödinger est

arrivé à déterminer les caractères que doit avoir la figure statistique de l'atome d'hydrogène lorsqu'on fait abstraction de la rotation de son électron et de la variation relativistique de sa masse. Il a retrouvé qu'elle admet une série d'états stationnaires d'énergie $W_n = -\frac{Rch}{n^2}$ dans lesquels elle peut être assimilée à un *nuage continu* de particules électrisées. Dirac a montré ensuite comment la mécanique relativistique amenait nécessairement à attribuer à l'électron un moment magnétique intrinsèque, comme l'avaient postulé Uhlenbeck et Goudsmit. D'autres théoriciens, Heisenberg, Hartree, ... ont indiqué comment la théorie appliquée d'abord à l'atome d'hydrogène, pouvait être étendu aux atomes qui contiennent plusieurs électrons. Dans tous les cas, on a trouvé que la figure statistique d'un atome était déterminée par les nombres quantiques n, l, m_l, m_s , déjà introduits. On a retrouvé d'autre part pour les moments angulaires d'un électron les valeurs que l'expérience avait conduit à leur attribuer et dont la considération des orbites stationnaires fournissait seulement des expressions asymptotiques.

Toutes les fois qu'on a pu pousser les calculs jusqu'au bout, la mécanique ondulatoire fournit des résultats en parfait accord avec l'expérience. Mais le nombre des cas où on a pu le faire est encore extrêmement restreint. C'est pourquoi il reste avantageux d'utiliser les modèles atomiques de Bohr, sauf à introduire les corrections nécessitées par l'expérience et imposées par la nouvelle mécanique quantique. Il y a d'ailleurs une correspondance étroite entre ces modèles et ceux auxquels conduit la mécanique ondulatoire. C'est ainsi qu'on peut représenter très approximativement la plupart des propriétés d'un atome en remplaçant le nuage continu que Schrœdinger fait correspondre à un électron, par une couche d'électricité distribuée sur la surface d'une sphère de rayon convenable. Il se trouve justement que le rayon de cette sphère est lié aux quantiques n et l de l'électron considéré par une relation tout à fait analogue à celle qui donne

la distance moyenne entre le noyau et un électron décrivant une orbite de quantiques (nl). Dans les deux cas, on peut se représenter la figure d'un atome en distribuant les électrons sur une série de *couches* concentriques caractérisées chacune par une valeur particulière du quantique n , chaque couche comprenant d'ailleurs n *sous-couches* correspondant aux n valeurs $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ du quantique l . Suivant la nomenclature communément adoptée, on désigne chacune de ces sous-couches par son quantique principal n suivi d'une lettre qui est $s, p, d, f, \dots$, selon que le quantique l est $0, 1, 2, 3, \dots$.

La détermination de la structure mécanique des atomes se ramène ainsi à la détermination du nombre des électrons qui dans chacun des états stationnaires des atomes se trouvent sur chaque sous-couche (n, l) et à la détermination des niveaux d'énergie qui correspondent à chacune de leurs configurations électroniques. Des résultats nombreux et importants ont déjà été obtenus. C'est ainsi qu'il n'y a plus de doute aujourd'hui sur le nombre maximum des électrons qui peuvent se trouver sur une même sous-couche (n, l). Conformément aux résultats établis dès 1924 par Main-Smith et Stoner, Pauli (1925) a montré que ce nombre était toujours égal à $2(2l + 1)$; il a montré d'autre part que ce nombre est déterminé par la règle suivante : il ne peut y avoir dans un atome deux électrons dont les quatre quantiques n, l, m_l, m_s aient tous les quatre les mêmes valeurs. Il n'y a pas davantage de doute sur les configurations électroniques normales de la plupart des atomes du tableau périodique, pas plus que sur celles de leurs ions. Pour ce qui concerne les atomes des courtes périodes et leurs ions, ces configurations normales sont celles qui sont données dans le tableau suivant. Conformément aux notations habituelles, ces atomes et ces ions y sont désignés par le symbole de l'élément auquel ils correspondent muni du chiffre romain I, II, III, ... selon qu'il s'agit d'un atome A, d'un ion A^+ , d'un ion A^{2+} ...

Période	Nombre de charges nucléaires	Atomes et ions	Configurations électroniques		
			1s	2s 2p	3s 3p
1	1	H I He II	1		
	2	He I Li II	2		
2	3	Li I Be II B III C IV N V O VI F VII Ne VIII	2	1	
	4	Be I B II C III N IV O V F VI Ne VII	2	2	
	5	B I C II N III O IV F V Ne VI	2	2 1	
	6	C I N II O III F IV Ne V	2	2 2	
	7	N I O II F III Ne IV	2	2 3	
	8	O I F II Ne III	2	2 4	
	9	F I Ne II	2	2 5	
	10	Ne I	2	2 6	

Période	Nombre de charges nucléaires	Atomes et ions (<i>suite</i>)	Configurations électroniques			
			1s	2s	2p	3s, 3p
		Ne I Na II				
	11	Na I	2	2	6	1
	12	Mg I	2	2	6	2
	13	Al I	2	2	6	2 1
3	14	Si I	2	2	6	2 2
	15	P I	2	2	6	2 3
	16	S I	2	2	6	2 4
	17	Cl I	2	2	6	2 5
	18	Ar I	2	2	6	2 6

De ces configurations normales, il est d'ailleurs facile de déduire les différentes configurations qui peuvent se présenter quand les atomes ou les ions considérés sont *excités* et dérangés de leur état normal. Pour ce qui concerne les excitations qui provoquent l'émission des spectres optiques, il suffit de tenir compte des électrons qui normalement occupent la couche la plus extérieure de ces atomes ou de ces ions. S'il s'agit d'atomes ou d'ions qui n'ont qu'un seul électron sur cette couche extérieure, il suffit d'attribuer à cet électron des couples de quantiques n et l , autres que ceux qui leur reviennent normalement ou qui caractérisent des sous-couches déjà saturées d'électrons. On obtient ainsi toute une famille de configurations électroniques, dans laquelle un électron, qui sera l'électron émissif, occupera l'une quelconque des orbites ns , np , nd , nf , ... non encore saturées, les autres électrons gardant une configuration fixe caractéristique de la famille considérée. Pour les atomes ou les ions qui ont plusieurs électrons extérieurs, on aura en général plusieurs *familles* de configurations électroniques. On les obtiendra toutes en partant de la configuration normale de l'ion du même élément qui a un électron de moins et des configurations de cet ion voisines de celles-là. C'est ainsi qu'une première famille de configurations des atomes et des ions de la série Mg I-Ar VII s'obtiennent à partir de la configuration normale des ions de la série Mg II-Ar VIII, en ajoutant aux 11 électrons de ces ions un douzième électron occupant une des orbites $3s$, $3p$, $3d$, $4s$, $4p$, $4d$, $4f$, ... On aura une deuxième famille de configurations en partant encore des ions de la série Mg II-Ar VIII, mais en supposant que le onzième électron des ions de cette série occupe une orbite $3p$ au lieu de son orbite normale $3s$. Dans tous les cas, une configuration électronique pourra être définie en donnant les symboles des différentes orbites décrites par les électrons de la configuration et en écrivant en exposant à droite de chaque symbole le nombre des électrons qui décri-

vent l'orbite correspondante, toutes les fois que ce nombre est plus grand que 1. Mais, pour simplifier l'écriture, on se contente souvent de noter l'orbite occupée par l'électron émissif et d'indiquer par une lettre, telle que a , b , c , la configuration du reste de l'atome ou l'ion considéré.

Si la mécanique atomique était assez avancée, on pourrait déduire immédiatement les niveaux d'énergie qui correspondent à chacune des configurations électroniques d'un atome ou d'un ion. Dans l'état actuel de la théorie, une telle déduction n'est pas possible. En utilisant les résultats fournis par l'analyse des spectres on a pu néanmoins déterminer ces niveaux d'énergie pour un bon nombre d'atomes et d'ions et établir les règles de leur coordination aux configurations électroniques auxquelles ils correspondent (Hund, Landé, 1925-1926). On a pu, en effet, interpréter la structure de nombreux spectres en posant que, dans les édifices électroniques qui les émettent, l'action exercée sur le moment magnétique de rotation de chaque électron par le champ magnétique qu'engendre sa translation orbitale est petite par rapport aux actions mutuelles des divers électrons de l'édifice atomique considéré. Dans ces conditions l'ensemble des moments angulaires de translation de ces électrons et l'ensemble de leurs moments angulaires de rotation admettent chacun une résultante, le moment résultant de tous les électrons étant dès lors la résultante générale de ces résultantes partielles. Et à chacun des systèmes de valeurs de ces trois résultantes qui sont compatibles avec la règle de Pauli pour une configuration électronique donnée, il doit correspondre un niveau d'énergie, ou autrement dit, un terme spectral particulier. Pour calculer ces résultantes, il n'est d'ailleurs pas nécessaire de tenir compte de tous les électrons de l'atome ou de l'ion considéré. Il suffit de faire intervenir ceux de ces électrons qui sont extérieurs à des couches saturées. Les règles de calcul qu'on a posées conduisent, en effet, à des valeurs nulles pour les résultantes des moments

de translation et des moments de rotation d'un ensemble d'électrons formant une sous-couche saturée.

La résultante des moments de translation d'un système de q électrons est de la forme $\mathcal{L} = \sqrt{L(L+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$, L étant un quantique global dont les valeurs possibles s'obtiennent comme il suit à partir des quantiques de translation l_i des électrons du système. Le quantique global L_{12} des deux premiers électrons peut avoir toutes les valeurs entières telles que $|l_1 - l_2| \leq L_{12} \leq l_1 + l_2$; le quantique global L_{123} des trois premiers électrons toutes les valeurs entières telles que $|L_{12} - l_3| \leq L_{123} \leq L_{12} + l_3$; et ainsi de suite.

La résultante des moments de rotation des q électrons du système est de même de la forme $\mathcal{S} = \sqrt{S(S+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$, S étant un quantique global dont les valeurs possibles s'obtiennent comme il suit à partir des quantiques de rotation $s_i = \frac{1}{2}$ de ces électrons. Le quantique global S_{12} des deux premiers électrons peut prendre toutes les valeurs *entières* telles que $|s_1 - s_2| \leq S_{12} \leq s_1 + s_2$; le quantique global S_{123} des trois premiers électrons toutes les valeurs *demi-entières*, telles que $|S_{12} - s_3| \leq S_{123} \leq S_{12} + s_3$; et ainsi de suite. D'une façon générale, si S' est l'une quelconque des valeurs obtenues pour le quantique global des $q - 1$ premiers électrons, s le quantique de rotation du dernier électron, le quantique global S du système est capable de prendre toutes les valeurs, entières si S' est demi-entier, demi-entières si S' est entier, telles que :

$$|S' - s| \leq S \leq S' + s.$$

Quant à la résultante générale des moments $\mathcal{L}$ et $\mathcal{S}$ elle est de la forme $\mathcal{J} = \sqrt{J(J+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$, J étant un quantique global capable de prendre toutes les valeurs, entières ou demi-

entières suivant que S est entier ou demi-entier, telles que :

$$|L - S| \leq J \leq L + S.$$

Il est facile d'après cela de prévoir le nombre des termes qui doivent correspondre à une configuration électronique donnée et le mode de groupement de ces termes. De l'hypothèse qui a servi de point de départ, il résulte en effet que ceux de ces termes qui correspondent à des valeurs différentes du quantique S ou du quantique L doivent différer beaucoup plus les uns des autres que ceux qui diffèrent seulement par leur quantique J . Il est naturel dès lors de diviser le *groupe* des termes qui correspondent à une même configuration électronique en *systèmes* caractérisés chacun par leur quantique S et chaque système en *multiplets* caractérisés chacun par un couple particulier de valeurs des quantiques S et L . Suivant que leur quantique L est 0, 1, 2, 3, 4, 5, ..., on désigne ces multiplets par les lettres majuscules $S, P, D, F, G, H, \dots$. Quant à leur quantique S , on le représente par le nombre maximum $r = 2S + 1$ des termes qu'ils peuvent contenir, nombre qui définit ce qu'on appelle leur *multiplicité*. Cette multiplicité est 2, si l'on a à faire à un ion ou un atome n'ayant qu'un électron extérieur : elle peut être 1 ou 3 quand interviennent deux électrons, 2 ou 4 quand il y a trois électrons extérieurs ; et ainsi de suite. Suivant qu'elle est 1, 2, 3, 4, 5, 6, ..., on dit que les multiplets considérés sont des singulets, des doublets, des triplets, des quadruplets, des quintuplets, des sextuplets, ..., ce qu'on indique en écrivant le nombre r en exposant à gauche de la lettre caractéristique du quantique L . Pour distinguer l'un de l'autre les termes d'un même multiplet, il suffit alors de faire suivre cette lettre d'un indice numérique égal au quantique J du terme en question. Chaque terme se trouve ainsi complètement désigné si en avant du symbole représentant ces quantiques S, L, J , on indique la configuration électronique à laquelle il correspond. C'est ainsi qu'un terme de

quantique $J = 2$ appartenant à un triplet ($r = 3$) de quantique $L = 2$ et correspondant à une configuration formée par deux électrons $1s$, deux électrons $2s$, six électrons $2p$, un électron $3s$ et un électron $3p$ sera désigné par :

$$(1s)^2.(2s)^2(2p)^6.(3s)(3p)^3P_2.$$

Les considérations qui ont conduit à cette nomenclature permettent d'ailleurs de préciser les règles suivant lesquelles les termes (S, L, J) d'un atome ou d'un ion peuvent se combiner entre eux pour donner les raies constituant un spectre. Il est évident tout d'abord qu'il ne peut y avoir de combinaisons qu'entre des termes ayant des multiplicités $r = 2S + 1$ de même parité. De la signification du quantique J , il résulte d'autre part que deux termes (S, L, J) et (S', L', J) ne peuvent se combiner entre eux que si la différence $\Delta J = J - J' = \pm 1$ ou 0 , et que les combinaisons $\Delta J = 0$ doivent être exclues quand $J = J' = 0$. Quant à la règle de sélection relative au quantique L , on trouve qu'elle se présente différemment suivant que l'atome ou l'ion considéré a un ou plusieurs électrons extérieurs à des sous-couches saturées. Dans le premier cas, le quantique L se réduit au quantique de translation l de l'électron émissif; les seules combinaisons possibles dans les conditions normales sont alors celles qui satisfont à la condition $\Delta L = \Delta l = \pm 1$. Dans le second cas, les combinaisons sont possibles quand $\Delta L = \pm 1$ ou 0 , mais elles ne peuvent se faire qu'entre des termes dont l'un est *pair* et l'autre *impair*, ce qui veut dire qu'ils correspondent l'un à une configuration d'électrons dont les quantiques l ont pour somme un nombre pair, l'autre a une configuration d'électrons dont les quantiques l ont pour somme un nombre impair. C'est pourquoi il est commode de distinguer les termes impairs des termes pairs en écrivant en exposant à droite de la lettre majuscule qui représente le quantique L des premiers soit un astérisque $*$ soit le signe $^\circ$ des degrés.

Les mêmes considérations permettent aussi de prévoir

l'ordre suivant lequel se placent les différents multiplets d'une même configuration électronique dans l'échelle des niveaux d'énergie, les valeurs des intervalles entre les termes d'un même multiplet et les intensités relatives des raies résultant des combinaisons de deux multiplets. Elles conduisent de même à prévoir la façon dont chaque raie se décomposera sous l'influence d'un champ magnétique. Si le champ H n'est pas très intense, ce qui est le cas du phénomène de Zeeman, chaque terme S, L, J doit se décomposer en $2J + 1$ termes différents S, L, J, M , caractérisés chacun par un quantique magnétique M capable de prendre toutes les valeurs entières $M = 0, \pm 1, \dots, \pm J$ si J est entier, toutes les valeurs demi-entières $M = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots, \pm J$ si J est demi-entier.

Quant aux valeurs de ces termes, leurs valeurs diffèrent de celle du terme originel (S, L, J) par la quantité $\omega_L \cdot M \cdot g$, les quantités ω_L et g étant données par les formules :

$$\omega_L = \frac{e}{2\mu c} \cdot \frac{H}{2\pi}; \quad g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)},$$

dues respectivement à Larmor et à Landé. Le nombre, les positions relatives et les polarisations des composantes magnétiques d'une raie résultant de la combinaison de deux termes S, L, J et S', L', J' s'obtiennent alors en considérant que les seules combinaisons possibles des termes S, L, J, M et S', L', J', M' , sont celles qui satisfont à la règle de sélection $\Delta M = \pm 1$ ou 0 , les combinaisons $\Delta m = 0$ donnant des composantes polarisées parallèlement au champ (composantes π), les combinaisons $\Delta m = \pm 1$ donnant des composantes polarisées perpendiculairement au champ. Quant aux intensités relatives de ces diverses composantes, elles sont déterminées pour chaque type de décomposition de la raie dont elles proviennent.

2. Ces règles se sont trouvées particulièrement satisfaisantes toutes les fois qu'il s'est agi d'atomes ou d'ions

n'ayant qu'un petit nombre d'électrons extérieurs à leurs couches saturées et n'ayant pas de charges nucléaires trop grandes. Tels sont les atomes qui appartiennent aux trois premières colonnes des premières périodes du tableau des éléments. On dit alors que l'on a affaire à des spectres à *multiplets normaux*. Mais les conditions d'existence de tels multiplets se trouvent de moins en moins bien remplies en général à mesure que l'on considère des éléments appartenant aux colonnes de rang plus élevé dans le tableau périodique. On peut conserver la nomenclature employée pour les spectres à multiplets normaux. Il se trouve en effet que le nombre des termes qui correspondent à une même configuration électronique reste toujours celui qui se déduit de la considération des quantiques S , L , J . Mais la signification de ces nombres quantiques s'écarte de plus en plus de celle qui leur revenait primitivement. Les écarts entre les termes d'un même multiplet, les coefficients de séparation magnétique g de ces différents termes, les intensités relatives des raies résultant des combinaisons de ces termes ne satisfont plus toujours exactement aux règles valables pour les multiplets normaux. C'est pourquoi l'étude expérimentale des spectres des éléments appartenant aux dernières colonnes du tableau périodique présente actuellement un intérêt tout particulier. Il y a d'ailleurs avantage à examiner les spectres des éléments des premières périodes. Parmi ceux-là en effet, il y en a un bon nombre qui sont déjà bien connus, et qui peuvent servir de termes de comparaison.

L'étude des spectres de l'azote, que F. Croze avait commencée en raison de son intérêt astrophysique, était toute indiquée. F. Croze et moi, nous avons établi un groupe de multiplets dans la partie bleue du spectre (6) lorsque A. Fowler et Freemann (7) publièrent un travail complet sur N II. Il devenait nécessaire de porter son attention sur un élément de la deuxième période, par exemple sur le soufre. Son spectre était, sans aucun doute, moins facile à étudier à

l'aide de la décharge dans un tube de Geissler, que celui d'un gaz, mais par contre, il était très facile de le comparer aux spectres voisins N (6) (7) (50), O (8) (9) (10) et P (11). De plus les nombres atomiques de ces éléments présentant des relations simples ($S = 2 \times O$; $P = N + O$) il était naturel de se demander si des relations numériques également simples n'en découleraient pas. Si l'on tient compte de plus de l'intérêt astrophysique de la connaissance des spectres de S signalé par Lockyer (12) et Miss Payne dans son livre *Stellar Atmospheres* on comprend que je me sois arrêté à leur étude. L'ensemble des résultats obtenus est exposé dans ce travail.

3. Les travaux antérieurs sur la structure des spectres de raies du soufre. — Antérieurement aux travaux récents les spectres de S ont été étudiés suivant différentes méthodes,

TABLEAU I

Observateurs	Méthode ... etc	Région du spectre	Références bibliographiques
C. Runge et F. Paschen.	Etincelles dans tube de Geissler. Atmosphère de soufre et d'oxygène.	visible	<i>Rép. Brit. Ass.</i> 1896, p. 535, (Serienspektrum)
»	»	»	<i>Ann. d. Physik</i> (3) p. 61, p. 641 1897 (Serien-spektra der o und S) (classification de triplets de Si).
Eder et Valenta . . .	Etincelles à la pression atmosphérique	ultra-violet	<i>Ann. d. Physik</i> (4) 13, p. 1-078. 1904.
A. de Grammont . .		visible	Sur la photographie spectrale de la galène <i>C. R.</i> 145, p. 231, 1907.
Exner et Haschek . .		visible et ultra-violet	<i>Die Spektrender Elemente bei normalen Druck</i> Leipzig und Wien. F. Deuticke 1912.

mais ces études étaient incomplètes et les mesures peu précises pour une classification (13) (au-dessus de λ 5820 les raies relevées figurent sans aucune décimale) si bien qu'on peut se borner à indiquer les travaux principaux suivants (tableau I).

Pendant ces dernières années, des études plus systématiques ont été faites, on est arrivé à des résultats assez complets pour la classification des spectres suivants :

S I. — Runge et Paschen (1897) établirent quelques triplets du spectre d'arc du soufre. Dunz (1911) (14) commença le calcul des séries, mais ce n'est qu'en 1925 qu'Hopfield (15) fit la classification des raies les plus importantes de S I. Il reste beaucoup de raies à identifier, et de multiplets à établir, mais il y a de grandes difficultés expérimentales car ces raies intenses sont à rechercher dans l'infrarouge lointain.

S IV. — Les spectres d'ordres supérieurs sont assez bien connus également grâce à l'application de la loi des doublets irréguliers étendue au domaine optique par R. A. Millikan et I. S. Bowen (16). En effet, en 1925 (17) et en 1928 (18) les auteurs précédents ont reconnu les principaux multiplets de S IV, entre λ 551 et λ 3 118, qui correspondent aux sauts de l'électron optique des trajectoires profondes $3d$, $4s$, $4p$ et même $5s$ à la trajectoire fondamentale $3p$. Cependant, 2 raies λ 3 098,36 et λ 3 118,65 qui sont attribuées par Millikan et Bowen à S IV et classées comme étant $4S - 4P_{1,2}$ sont considérées par L. et E. Bloch comme appartenant à S III (19). Sur mes clichés de S II et S III, je n'ai jamais obtenu ces raies, qui me paraissent ainsi exiger des énergies d'excitations supérieures à celles qui m'ont donné la plupart des raies de S II et S III. Il me semble donc plus probable que ces raies appartiennent bien à S IV.

S V. — La structure du spectre de S V a été établie par la même méthode (loi des doublets irréguliers) par les mêmes auteurs Millikan et Bowen (20). Les multiplets qu'ils ont trouvés sont plus loin dans l'ultraviolet que ceux de S IV.

Ils correspondent aux sauts de l'électron émissif des trajectoires $3p$, $3d$, $4s$ et $4p$ sur la trajectoire fondamentale $3s$. La raie λ 2 665,40 classée par les auteurs comme étant un membre du triplet $4\ ^3S - 4\ ^3P$ appartient à S III comme je l'ai publié (21). Par contre la raie λ 2 659,05 attribuée à S III par L. et E. Bloch (19) appartient bien à S V comme l'indique la classification de Millikan et Bowen (20).

S VI. — L'ion S VI, ayant dans son état normal un seul électron $3s$ extérieur à ses sous-couches saturées, on devait s'attendre à ce que son spectre soit un spectre de doublets comme celui de l'alcalin Na. C'est ce qu'ont vérifié Millikan et Bowen qui ont identifié les doublets du spectre de S VI compris entre λ 388,9 et γ 2 619,14 Å.

S II et S III. — Au moment où je commençai mon travail, il n'existait aucun relevé séparé des spectres de S II et S III, mises à part quelques raies stellaires attribuées à S II et S III par N. Lockyer (12). Je commençai à faire ce relevé en 1927 en utilisant pour distinguer les raies de ces deux spectres l'effet des variations dans les conditions du circuit de décharge. Bientôt après, L. et E. Bloch (19) publièrent un relevé des raies les plus intenses de S II et S III. Dans l'ensemble, leurs résultats étaient d'accord avec les miens. Mais il restait à faire le travail de classification en multiplets.

Je m'attachai d'abord aux raies du spectre de S II et en avril-mai 1928 (27), je publiai les résultats que j'avais obtenus et qui avaient abouti à l'identification des principaux quadruplets de ce spectre, dans la région spectrale commodément accessible à la photographie. Des recherches sur le même sujet étaient faites également au laboratoire de I. S. Bowen par S. A. Ingram et au laboratoire de Saha par Bhattacharya. Ingram publia en août 1928 les résultats qu'il avait obtenus concernant les quadruplets et les doublets de S II (23) se trouvant, soit dans la région spectrale que j'avais analysée soit dans l'ultraviolet lointain. Peu de temps après, Bhattacharya (26) retrouva quelques-uns des quadru-

plets déjà classés par Ingram ou par moi et rappela la présence de certaines de leurs raies dans les étoiles du type B. Ingram avait laissé de côté la région du spectre comprise entre λ 2621 Å. et 1260 Å. En mai 1928, P. Lacroute (24) publia un relevé qui comblait cette lacune, sans faire toutefois la distinction entre S II et S III, et un peu plus tard, utilisant les valeurs des termes de S II donnés par Ingram, il retrouva sur ses clichés deux multiplets nouveaux. Enfin au début de 1929, L. et E. Bloch (25) donnèrent un relevé du spectre de S II particulièrement complet dans la région la moins réfrangible du visible, ce qui leur permit d'identifier quelques nouveaux multiplets, quadruplets et doublets, et une liste de raies d'intercombinaison entre doublets et quadruplets.

Dès la parution du mémoire d'Ingram sur le spectre de S II, j'avais abordé le travail de la classification du spectre de S III. En décembre 1928 et janvier 1929, je publiai la plupart des triplets de S III présents dans la région spectrale accessible sans l'emploi de spectroscopie à vide. Quelque temps après, Ingram (28) compléta ce travail en donnant les triplets de la région comprise entre λ 1330 Å. et λ 484 Å.; comme il a eu la courtoisie de le rappeler, les valeurs qu'il a attribuées aux termes de ces triplets dérivent toutes de celles que j'avais établies.

4. **Objet et division du présent mémoire.** — Les moyens dont je disposais ne me permettant l'exploration ni de l'extrême ultraviolet ni de l'infrarouge, je me suis attaché principalement à l'étude des spectres de S II et de S III, dont les multiplets principaux se trouvent dans les régions spectrales plus aisément accessibles.

Dans la première partie de ce mémoire, je passerai rapidement en revue les méthodes employées pour l'étude expérimentale des spectres de lignes du soufre, pour donner ensuite les relevés des raies de S II S III S IV, l'effet Zeeman

des raies les plus intenses situées dans les régions spectrales non absorbées par le verre, avec leur identification actuellement établie. Un tableau final donnera l'effet Zeeman de quelques raies non classées.

La deuxième partie contiendra l'interprétation théorique des spectres S II et S III, c'est-à-dire le rapport entre les configurations électroniques et les spectres.

La troisième partie étudiera spécialement ces multiplets, c'est-à-dire leurs positions dans le spectre, leurs écarts en fréquence comparés à ceux de multiplets correspondant d'éléments voisins convenablement choisis.

5. Le travail expérimental, mis à part les expériences sur l'effet Zeeman, a été fait à l'Institut de Physique de l'Université de Nancy, au laboratoire de M. Croze qui m'a permis de disposer de toutes les ressources de son laboratoire et m'a fait profiter de sa grande expérience. Aussi m'est-il agréable de lui témoigner ici ma respectueuse gratitude. Je suis également très reconnaissant à M. Cotton, membre de l'Institut, Directeur du Laboratoire des Recherches Physiques de la Sorbonne, d'avoir mis à ma disposition le grand Electro-Aimant, un réseau Wood, et de m'avoir donné de précieux conseils au sujet de l'enregistrement de l'effet Zeeman.

Je me fais un devoir de remercier M. le Doyen de la Faculté des Sciences de Nancy et M. Gutton, Directeur de l'Institut de Physique, pour la bienveillance avec laquelle ils ont favorisé le développement de mon travail; M. de Mallmann, Professeur à la Faculté, qui s'est intéressé à mes recherches; M. Courtot, Professeur à la Faculté, qui m'a prêté un prisme de quartz; M. Déjardin, Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon, qui m'a communiqué des clichés; M. de Watteville, qui m'a prêté à Paris un objectif photographique de grande luminosité; M. Lambert qui m'a communiqué plusieurs spectres obtenus avec le montage

spectrographique de Bellevue ; M. Andant qui a laissé à ma disposition quelques-uns de ses appareils, ainsi que tous mes collègues et camarades qui m'ont prêté, à différentes dates, l'aide la plus amicale.

Je prie également MM. S. L. Malurkar du « Central College of Bangalore, India » et W. V. Houston du « Norman Bridge Laboratory of the California Institute of Technology, Pasadena, U. S. A. » avec lesquels j'ai été en correspondance, de recevoir mes remerciements très cordiaux.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES SPECTRES DE LIGNES DU SOUFRE

CHAPITRE PREMIER

Les spectrographes, leurs montages, les plaques photographiques.

6. Les spectrographes et leurs montages. — Je disposais d'un réseau de Rowland de 3 m. 04 de rayon comptant 568 traits au millimètre, sur une largeur de 8 cm. 8, d'un petit spectroscopie Hilger à déviation constante, d'un spectrographe Hilger à un prisme de quartz de Cornu, et d'un spectrographe du type autocollimateur à un prisme de flint de 60 degrés et un demi-prisme de 30 degrés.

Les mesures des longueurs d'onde des raies du soufre, de l'infrarouge à λ 3800 Å., ainsi que l'enregistrement des variations en fonction des conditions d'excitation, ont été faits, selon les régions, sur des clichés obtenus à l'aide du réseau et du spectrographe à prismes de flint. Le réseau était employé en montage stigmatique de Wadsworth (29). En diffraction normale, la dispersion est la même, à quelques dixièmes d'angström près, sur toute la plaque (13 cm. environ). Dans le deuxième ordre, la dispersion linéaire était de 5 Å. au millimètre. Parmi les essais tentés dans l'infrarouge, vers λ 9000 Å.-8000 Å., l'intensité lumineuse diffractée par le réseau est trop faible pour un relevé suffisamment complet. En effet, les régions λ 5800-6000 Å du troisième

ordre, et λ 4 300-4 500 Å. du quatrième ordre sont à éliminer par un écran Wratten qui absorbe toutes les longueurs d'onde plus petites que 6 000 Å. Comme le pouvoir de transmission de cet écran est trop faible et que le pouvoir réflecteur du réseau n'est pas très élevé dans cette région, j'ai utilisé le spectrographe à prismes de flint. Au contraire, pour les régions jaune, verte et violette, le réseau a été seul utilisé, la plupart du temps dans le troisième ordre ; la dispersion étant de 3,3 Å. environ par millimètre.

Le spectrographe du type autocollimateur, utilisé dans le rouge, est d'un réglage assez délicat, malgré la grande distance focale (2 m. 50) de l'objectif achromatique. La fente source est placée au-dessus du spectre pour que la coma ne crée pas une dissymétrie des raies photographiées. L'axe optique de la lentille est dirigé suivant la bissectrice de l'angle formé par la droite joignant la fente au centre optique de la lentille, et celle joignant le centre du spectre également au centre optique de l'objectif. Pour cela on repère la direction de cet axe optique de la manière suivante : comme le système achromatique est obtenu par couplage d'une lentille biconvexe et d'une lentille à une face convexe et une face concave, on observe dans le spectrographe, deux images réelles de la fente données, l'une par la face commune aux lentilles composant l'objectif, l'autre par la face arrière. La direction de ces deux images donnerait rigoureusement la direction de l'axe optique si la fente source était également sur cette droite. Mais en fait il suffit d'amener leur direction commune suivant la droite qui va du centre optique de l'objectif au centre du spectre photographié pour que l'axe optique soit convenablement placé. Pour éviter ensuite que la lumière réfléchie par les faces donnant les deux images réelles précédentes, ne voile les plaques, on place un petit écran sur chacune d'elles. Quant à la lumière divergente renvoyée par la face d'entrée de l'objectif, elle est faible et ne gêne pas.

Il faut ensuite mettre le système de prisme au minimum de déviation pour la longueur d'onde choisie. Pour cela, on suit, à la lunette, l'image de la fente donnée par le premier prisme que l'on oriente convenablement. On en fait autant pour le deuxième demi-prisme. Enfin, en réglant minutieusement la verticalité des arêtes, et de la fente-source, on arrive à enregistrer des raies suffisamment fines pour faire des mesures à quelques centièmes d'angströms. Cependant, il ne faut pas prendre une hauteur de fente trop grande pour éviter l'enregistrement de raies qui soient des arcs de courbes à extrémités plus larges que leurs centres.

A l'aide de ce spectrographe, j'ai obtenu des relevés assez complets dans l'extrême rouge. Il fallait faire des poses de quatre heures et prendre le spectre du nickel comme étalon.

Pour l'étude des raies de longueurs d'onde plus courtes que λ 3800 Å. et plus grandes que λ 2500 Å., je me suis servi du réseau, en montage Eagle (30) (sans collimateur). Dans le deuxième ordre, la dispersion qui est de 2,5 Å. environ au millimètre varie à peine de 1 Å. par millimètre d'un bout de la plaque à l'autre car la direction de la plaque est assez inclinée par rapport à celle des rayons qu'elle reçoit. D'ailleurs, le spectre de comparaison, enregistré à côté du spectre à mesurer, malgré les longueurs des raies créées par l'astigmatisme, permet de faire des mesures par simple interpolation.

A l'aide de ce montage, j'ai essayé d'obtenir la région λ 3000 Å. dans le troisième ordre, mais les raies étaient trop affaiblies par l'écran à la nitroso-diméthyl-aniline [obtenu en plongeant une lame de gélatine de plaque photographique fixée, dans un bain aqueux] qui était nécessaire pour absorber les longueurs d'onde plus petites que λ 4300.

De λ 2600 à λ 2000 j'utilisais le spectrographe Hilger à un seul prisme de Cornu. La dispersion est de 4,2 Å. par millimètre aux environs de 2000 Å.

Quant au spectroscopie de Hilger à déviation constante, il

servait à surveiller à l'œil la lumière émise par les tubes de Geissler. Sa dispersion est faible : 220 Å. par millimètre vers λ 7 000.

Pour l'étude de l'effet Zeeman, le réseau était utilisé principalement en montage stigmatique de Wadsworth. Pour l'enregistrement séparé des composantes parallèles et perpendiculaires, l'image du capillaire du tube de Geissler projetée sur la fente du spectrographe était divisée en deux images, à l'aide d'un rhomboèdre de spath dont l'axe optique était parallèle à la fente. On avait sur la plaque, deux spectres superposés correspondant l'un aux vibrations parallèles (π) au champ, l'autre aux vibrations perpendiculaires (σ). Mais, comme dans le troisième ordre, les vibrations parallèles au champ étaient enregistrées sur la plaque, avec une intensité bien moindre que celle des vibrations perpendiculaires, ce qui ne correspondait pas du tout au rapport de leurs intensités avant leur entrée dans le spectrographe, il était nécessaire de faire en sorte que la direction des vibrations parallèles au champ fasse, autant que possible, un angle de 45° avec les traits du réseau pour éviter le phénomène, connu depuis Zeeman, de la polarisation due aux traits du réseau, et à la fente du spectroscopie (31). Sur le conseil de M. Cotton, j'ai placé une petite lame de mica, d'épaisseur convenable, au contact de la fente et sur l'image correspondant aux vibrations parallèles, pour faire tourner la direction de ces vibrations de 45° environ. L'intensité générale des composantes parallèles s'est trouvée renforcée.

J'ai essayé d'obtenir l'effet Zeeman des raies de longueurs d'onde inférieures à λ 3 700 Å., avec le montage Eagle. Il fallait alors enregistrer successivement les vibrations parallèles et perpendiculaires au champ. J'utilisais un nicol, placé entre le capillaire du tube de Geissler et la lentille de projection en quartz. Mais comme les raies du soufre émises dans cette région sont toutes assez faibles, il fallait faire des poses très longues. Pendant ce temps, il était difficile d'empêcher

un déplacement du spectre sur la plaque, par suite du défaut de stabilité du spectrographe.

7. Les plaques photographiques — Les plaques photographiques que j'ai employées sont des plaques à grains fins comme les plaques Σ et des plaques plus rapides à grains plus gros comme les plaques Grands Instantanés Jouglas, suivant qu'il était nécessaire d'enregistrer des raies très voisines assez intenses, ou des raies faiblès.

Pour l'enregistrement des régions de grandes longueurs d'onde dans lesquelles les plaques ordinaires ne sont pas sensibles, on connaît les procédés de sensibilisation au pinaverdol, pinacyanol à la dicyanine, néocyanine et kryptocyanine, suivant les régions allant du vert-jaune à l'infra-rouge. Les deux derniers sensibilisateurs précédents sont d'un emploi délicat. Ils exigent entre autre une grande propreté des récipients. Mais on trouve des plaques toutes prêtes, il suffit de les hypersensibiliser. Pour cela on plonge la plaque, pendant deux ou trois minutes dans un bain d'eau pure ou dans un bain d'ammoniaque très étendu (3 o/o d'ammoniaque) ou encore dans le bain d'ammoniaque précédent auquel on ajoute de très petites quantités de chlorure d'argent (Jacobson (33)). On sèche ensuite les plaques, très rapidement, avant leur emploi, et on les utilise de suite. Une trop grande quantité d'ammoniaque voile nettement la plaque et même provoque l'apparition de taches. Il ne semble pas que les plaques rapides soient plus sensibles à ce voile que les plaques lentes.

On peut essayer également de sensibiliser des plaques à la fois au vert et au rouge, par l'emploi de pinacyanol et de pinaverdol simultanément. Or on observe des irrégularités de sensibilisation. Pour les éviter on emploiera de préférence le violet pinachrome avec le pinachrome. Ce dernier qui est un sensibilisateur au vert a l'avantage d'être parfaitement compatible avec le violet pinachrome sensibilisateur du rouge

moyen. Dans 500 parties d'eau on met 250 parties d'alcool, 7 parties d'une solution au 1/1 000 de violet pinachrome et 7 parties d'une solution identique de pinachrome. On plonge les plaques dans ce bain pendant 3 à 4 minutes, puis on les fait sécher. Il n'est pas obligatoire de les employer immédiatement, car cette sensibilisation est assez stable. Il faut s'attendre à une légère dépression de la sensibilité naturelle de la plaque dans le vert. Pour l'enregistrement des régions de petites longueurs d'onde, j'utilisais surtout les plaques Schumann vers λ 2 000 Å. De λ 2 500 Å. à 2 100 Å. j'employais le procédé Duclaux et Jeantet (34).

CHAPITRE II

La production, le relevé des spectres et la séparation en ordres d'ionisation.

8. La production des spectres. — Pour la production des spectres on pouvait songer à employer des sulfures métalliques, un composé gazeux de S, ou enfin du soufre aussi pur que possible dont on provoquerait la vaporisation sur le passage même de l'étincelle. Or, il fallait que le mode de production du spectre fût applicable à l'étude de l'effet Zeeman, c'est-à-dire que la source put être mise sans difficulté dans un champ magnétique intense créé entre pièces polaires à trois ou quatre millimètres de distance et que les raies enregistrées fussent très fines. Cette dernière condition éliminait l'emploi de sulfures métalliques (par exemple le sulfure d'argent) car les raies photographiées à la pression atmosphériques sont larges. Ce procédé aurait cependant présenté l'avantage de ne pas exiger de pièces polaires percées et, par suite, le champ magnétique utilisé aurait été plus grand. J'aurai pu employer un gaz, tel H^2S , comme l'a fait M. Ingram ; j'ai préféré utiliser le procédé qui consiste à provoquer la vaporisation de soufre sur le passage de l'étincelle, sous une pression convenable. Dans le relevé du spectre, lorsque la source n'est pas dans un champ magnétique, les tubes de Geissler utilisés avaient la forme ci-contre et étaient en pyrex. Le tube était relié à la canalisation générale par le rodage mâle B en verre ordinaire. L'étincelle

jaillissait entre les électrodes C à travers le capillaire E. Du soufre en poudre était mis en A et chauffé modérément sur le passage de l'étincelle. Bien qu'on ne puisse faire aucune mesure de la pression, on arrive assez facilement à ne pas créer une trop grande densité de vapeur de S, en suivant à l'œil le spectre donné par les régions E, à l'aide du spectroscope à déviation constante de Hilger et même en surveillant simplement l'intensité de la couleur jaune d'or de la décharge à l'entrée des capillaires E. Il y a bien un dépôt de S sur les

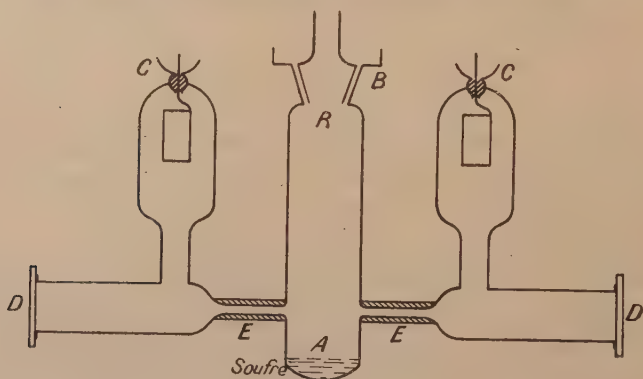


Fig. 1.

parois intérieures du tube, dépôt qui tend à recouvrir les glaces D de sortie, dans le cas de très longues poses, mais en plaçant ces glaces D assez loin de la décharge E, on n'est que très rarement contraint d'arrêter la pose pour nettoyer ces glaces qui absorbent une partie de la lumière émise. Les électrodes de nickel sont réunies à l'extérieur par des fils de tungstène et, pour qu'un vide poussé puisse être entretenu dans le tube, des joints au mercure sont réservés en B et C.

Un grand avantage de ce dispositif est le suivant : tout en faisant le vide dans le tube, on chauffe légèrement le soufre A pour faire passer la décharge. Le soufre A se vaporise lentement et si l'orifice du rodage B n'est pas grand, la vapeur

créée se condense presque entièrement dans le réservoir R, sans qu'il en passe beaucoup dans la canalisation générale par le rodage R, ou dans les parties EDC du tube. Lorsque le soufre A a formé une pellicule épaisse sur les parois supérieures de R, et qu'il en reste par conséquent peu en A, il suffit de chauffer légèrement ces parois pour que tout ce soufre déposé retombe en A. On opère ainsi avec le même tube et la même quantité approximative de soufre, et le spectre enregistré ne contient à peu près aucune raie étrangère si on prend soin d'entretenir un vide poussé dans le tube. Les quelques raies étrangères parfois obtenues, appartenaient au carbone, très rarement à l'oxygène et au mercure.

Les spectres les plus riches en raies, raies d'ailleurs très fines, étaient obtenus en chauffant à peine le soufre pour créer une atmosphère de soufre dans le tube. La pression de cette vapeur était très faible et l'émission avait lieu à la température élevée de la décharge. Ceci coïncide avec le fait que la vapeur de soufre est, en grande partie, à l'état atomique aux hautes températures et basses pressions (35) (36). D'après Henri et Tèves, la constitution moléculaire de la vapeur de S, varie avec la température : pour une pression inférieure à 10 mm., on a au-dessous de 250° uniquement un mélange de S_8 et S_6 . Au-dessus commencent à apparaître, d'une façon sensible, les molécules S_2 ; leur proportion augmente avec la température tandis que celles de S_8 et S_6 diminuent. Au-dessus de 850 degrés, les molécules S_2 commencent à se dissocier en atomes S. A très basse pression, cette dissociation des molécules en atomes est presque complète, car on n'observe de bandes que vers λ 3600 Å., à l'aide du spectrographe en quartz.

Les tubes spectraux étaient utilisés des deux extrémités à la fois, la lumière d'une extrémité étant projetée sur la fente du réseau, celle de l'autre éclairant la fente d'un spectrographe à prismes. Suivant la région photographiée, les glaces D étaient en verre ou en quartz.

On aurait pu employer la méthode de la décharge sans électrodes (37) (38) (39) pour le relevé général et la classification en ordre d'ionisation des raies du spectre. Mais comme elle était inapplicable à l'étude de l'effet Zeeman, je ne l'ai pas utilisée.

Le circuit de décharge était alimenté par un transformateur Rochefort-Gaiffe de 110 volts au primaire et 10 000 volts environ au secondaire. Il comprenait une capacité variable de 2.10^{-2} μ farads en moyenne, et une coupure à étincelles en série avec le tube à décharges pour faire varier le potentiel explosif. Les connexions étaient faites en fil de cuivre de 1 mm. 5 environ de diamètre.

9. Le relevé du spectre et la séparation en ordres d'ionisation. — Pour faire le relevé général de l'infrarouge à l'ultraviolet, j'ai choisi un potentiel explosif, c'est à-dire une longueur de la coupure à étincelles, et une capacité telles qu'en faisant passer la décharge dans une atmosphère de soufre convenablement entretenue, j'aie en même temps les raies de SII et SIII. La durée de pose de la plupart des clichés était de 4 heures, et le spectre obtenu était encadré entre un spectre du fer photographié au début de l'expérience et un autre fait à la fin. On pouvait également éviter ou se rendre compte de tout déplacement du spectre étalon par rapport au spectre à mesurer, en superposant directement, dans le montage Eagle, par exemple, le spectre étalon sur celui du soufre. L'arc au fer jaillissait, sous 220 volts, entre deux tiges de fer de 7 mm. de diamètre supportant un courant de 4 ampères environ. En dessous de λ 2 300 Å., les longueurs d'onde du cuivre, mesurées par Mitra (40) et au-dessus de λ 6 000 Å. celles du nickel (41), servaient de longueurs d'onde étalons.

La partie délicate de la mesure des raies était réalisée en soumettant les clichés à plusieurs repérages à l'aide de l'une des deux machines à mesurer, à grossissement différents,

dont nous disposons au laboratoire. Les raies faibles étaient repérées à l'aide de la machine à faible grossissement. Pour le calcul des longueurs d'onde, j'employais la formule de Cornu $\lambda = a + \frac{b}{x - c}$, a , b et c étant 3 constantes et x la distance de la raie à une raie de référence, si le cliché était obtenu à l'aide d'un spectrographe à prismes. Les constantes a , b , c étaient calculées pour une région de 50 angströms environ. Dans le cas d'un cliché de réseau, la formule linéaire $\lambda = a + bx$ était employée, les longueurs d'onde des raies étalons consécutives étant différentes de 50 Å environ. Les nombres d'onde $\nu = \frac{1}{\lambda}$, ramenés au vide dans les conditions de mesure des raies étalons, c'est-à-dire à 15° et sous la pression atmosphérique étaient calculés à l'aide des tables de Kayser (42). Le résultat de ces mesures et calculs est rassemblé plus loin, toute raie étrangère ou parasite étant éliminée.

Il était nécessaire de séparer les raies qui appartenaient à SII de celles qui appartenaient à SIII. Pour cela, il a suffi de soumettre l'atome de soufre émetteur à des excitations et pressions différentes. Comme cela a été indiqué antérieurement, il est impossible de mesurer la pression à l'aide d'une jauge. Mais les variations de pression se sont trouvées réalisées en faisant le relevé général. En effet, plusieurs clichés de la même région ont dû être faits parfois pour faire des mesures sur des raies fines. Alors certains clichés donnaient des raies de SII qui se trouvaient, par exemple, toutes plus ou moins dégradées vers le rouge, celles de SIII étant restées toutes très fines. D'autres clichés obtenus pour une plus faible tension de vapeur de S, ne portaient que quelques raies de SII, celles de SIII étant beaucoup plus intenses et fines. Parfois même, pour une grande pression de la vapeur de S, seules quelques raies de SII étaient enregistrées, et encore étaient-elles larges, à la veille de disparaître dans les bandes ou le fond continu. Pour ce travail, les conditions du

circuit de décharge étaient restées les mêmes et les résultats obtenus suffisaient à discriminer l'ordre d'ionisation des raies. Il est d'ailleurs arrivé que les clichés pour l'effet Zeeman suffisaient parfois à donner les deux sortes de raies, les composantes enregistrées étant plus ou moins fines suivant qu'elles appartenaient à des raies de SII ou SIII.

Il était intéressant de songer à faire varier la longueur de la coupure à étincelles et la capacité du condensateur. Mais si ces variations ont donné de bons résultats dans le cas de OII et OIII (8), il ne devait pas en être tout à fait de même pour SII et SIII. En effet, si l'on compare les différences d'énergies entre deux termes correspondants de SII et SIII à celles des termes identiques de OII et OIII on trouve, en fréquence, que pour le soufre, $4s^3P - 4s^4P = 56\,400$, tandis que pour l'oxygène $3s^3P - 3s^4P = 79\,600$, ce qui indique que les variations des conditions électriques à faire pour passer de SII à SIII sont moins importantes que celles à faire pour passer de OII à OIII. Par suite, les variations de longueur de la coupure à étincelles sont moins caractéristiques et pour des coupures différentes (celle qui a été employée était de 7 mm.), on conçoit que l'on n'arrive pas à des différenciations très nettes (¹).

On devait ensuite essayer de découvrir les raies qui appartenaient à un même type de multiplets en cherchant sur les

(¹) Les remarques précédentes s'appliqueraient à *fortiori* à l'étude des spectres d'un élément à poids atomique plus élevé. En effet, la différence en fréquences entre les valeurs des termes correspondants à deux degrés d'ionisation successifs d'un même élément, tel SII et SIII, décroît à mesure que l'on passe de O à S, et de même, à mesure que l'on passe d'un élément à un autre de la même colonne et de nombre atomique plus élevé. Par exemple, il faut s'attendre à ce que entre $5s^3P$ et $5s^4P$ de Se II et Se III il y ait une différence des valeurs des termes inférieure à celle des termes correspondants de SII et SIII, soit $< 56\,400$, et que par conséquent l'accroissement de l'excitation électrique nécessaire pour passer de Se II à Se III soit moindre.

clichés celles qui présentent les mêmes dissymétries de leur courbe d'intensité. Malgré l'emploi de montages spectrographiques stigmatiques, il n'a pas été possible de faire plus que la discrimination générale en ordre d'ionisation. Aussi est-ce par application et interprétation de l'effet Zeeman, d'après la théorie de Landé (43) que des raies intenses ont été classées tout d'abord. Les raies faibles et celles pour lesquelles aucun effet Zeeman n'avait pu être mesuré, ont été classées à partir des premières en utilisant les règles des combinaisons.

D'autre part, pour éliminer les raies de l'atome S I, il eut fallu utiliser l'effet de self-induction signalé par M. Hemsalech. Mais sur mes clichés, je n'ai eu aucune raie de S I. Je m'étais placé en effet dans les conditions électriques les plus favorables à la production des raies de S II et S III. L'effet de self a été utilisé seulement pour rendre plus fines certaines raies, de S II principalement. Cela était nécessaire dans la région bleue, où il y a des multiplets à composantes très voisines. Dans le troisième ordre, et par une pose assez longue, ces raies ont été obtenues séparées. Il y a eu cependant, parfois, assez de difficulté pour éviter que l'influence de la self ne soit détruite par une trop grande densité de vapeur de soufre dans le tube de Geissler. Quelques bandes ultra-violettes, ou infrarouges du soufre étaient parfois obtenues. Cependant, en faisant en sorte que l'étincelle soit parfaitement discontinue, on les élimine facilement. J'ai fait quelques clichés ultra-violets avec un circuit électrique sans coupure ni condensateurs, ce qui revient à mettre une grande self en série avec le tube. Le spectre enregistré alors était composé uniquement de bandes que j'ai mesurées et classées par groupes suivant la structure fine ou les différences de fréquences des raies nulles (44).

L'ensemble des résultats sur les spectres de raies est présenté dans les tableaux suivants. Les caractéristiques des raies qui y figurent sont l'intensité (0 à 10), la longueur

d'onde, la fréquence, et, pour celles qui y sont classées, les symboles des termes dont elles sont des combinaisons.

La précision des mesures atteint très souvent quelques centièmes d'angström pour les régions étudiées avec le réseau, et le dixième d'angström pour celles mesurées sur des clichés obtenus à l'aide de prismes. Cependant, pour quelques raies intenses et larges, malgré toutes précautions prises en ce qui concerne le réglage du spectrographe et les conditions d'émission de la source, il peut y avoir un écart de longueurs d'onde avec la mesure d'un autre observateur, atteignant quelques dixièmes d'angström dans le visible. En effet, différents groupes de raies appartenant à S II sont très élargies, parfois, du côté du rouge. La pression de la vapeur de soufre était sans doute élevée, mais deux photographies simultanées ne donnent pas le même élargissement. Ce doit être un effet Stark. Les orbites de l'électron émissif de nombres quantiques principaux $n \geq 4$ correspondent à des raies particulièrement sensibles aux variations du champ électrique, principalement dans l'atome de soufre une fois ionisé. Il semble que l'on pourrait faire varier ces conditions électriques d'élargissement des raies, et les appliquer pour des études de systématique des spectres. Le phénomène précédent a été observé également par A. Fowler (45) sur certains groupes de raies de O et N.

TABLEAU II. — LES RAIES DE SII ENTRE λ 7.634 Å ET λ 640 Å.

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Doublets	Quadruplets	
2.	7634.20	13195.34			
2	7480.12	13365.10			
3	7470.41	13382.40			
2	7428.35	13458.25			
1	7175.02	13933.40			
1	7165.41	13952.08			
3	7142.47	14097.00			
2	6981.65	14319.32		$3d\ ^4D_{\frac{7}{2}} - 4p\ ^4D_{\frac{7}{2}}$	4D identifié partiellement par L. et E. Bloch.
3	6874.50	14542.50			
0	6847.99	14598.80			
1	6803.88	14693.44			
3 d	6773.82	14758.73			
0	6757.14	14795.09			
0	6733.03	14848.06	$3d\ ^4F_{\frac{7}{2}} - 4p\ ^4P_{\frac{5}{2}}$		
0	6729.43	14856.00			
3 d	6717.61	14892.14			
0	6715.65	14886.49			
1 d	6712.98	14892.38			
0	6684.09	14956.77			

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Doublets	Quadruplets	
1 d	6681.60	14962.35			
0	6643.68	15047.74			
0	6641.65	15052.35	$3d \ ^2F_{\frac{5}{2}} - 4p \ ^4P_{\frac{3}{2}}$		$^2F \ ^4P$ et $^2F \ ^2Y$ identifiés par L. et E. Bloch
0	6610.45	15123.61			
1	6582.19	15188.32			
1	6521.61	15329.47	$3d \ ^2F_{\frac{5}{2}} - 4p \ ^4P_{\frac{5}{2}}$		
2	6482.04	15423.00			
2	6455.35	15486.75			
4 d	6419.18	15573.98			
5	6413.89	15587.00		$3d \ ^4D_{\frac{3}{2}} - 4p \ ^4P_{\frac{1}{2}}$	$^4D \ ^4P$ identifié par L. et E. Bloch.
5	6397.87	15625.88		$3d \ ^4D_{\frac{1}{2}} - 4p \ ^4P_{\frac{1}{2}}$	
6	6397.16	15627.62		$3d \ ^4D_{\frac{5}{2}} - 4p \ ^4P_{\frac{3}{2}}$	
0	6395.10	15632.66			
5	6384.91	15657.61		$3d \ ^4D_{\frac{3}{2}} - 4p \ ^4P_{\frac{3}{2}}$	
2	6369.40	15695.73		$3d \ ^4D_{\frac{1}{2}} - 4p \ ^4P_{\frac{3}{2}}$	
1	6314.20	15832.95	$3d \ ^2F_{\frac{7}{2}} - ^2Y$		
6	6312.68	15836.76	$3d \ ^2F_{\frac{5}{2}} - 4p \ ^2D_{\frac{5}{2}}$		$^2F \ ^2D$ observé par L. et E. Bloch.
6	6305.50	15854.79		$3d \ ^4D_{\frac{7}{2}} - 4p \ ^4P_{\frac{5}{2}}$	
6	6287.04	15901.34	$3d \ ^2F_{\frac{7}{2}} - 4p \ ^2P_{\frac{5}{2}}$		
4	6286.62	15902.41		$3d \ ^4D_{\frac{5}{2}} - 4p \ ^4D_{\frac{5}{2}}$	

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Doublets	Quadruplets	
0	6278.10	15923.99			
1	6274.64	15932.77		$3d \ ^4D_{\frac{3}{2}} - 4p \ ^4P_{\frac{5}{2}}$	
0	6140.44	16280.98			
0	6138.78	16285.38	$4p' \ ^2F_{\frac{7}{2}} - 4d \ ^2F_{\frac{7}{2}}$		
0	6123.35	16326.42	$4s \ ^2P_{\frac{3}{2}} - 4p \ ^4P_{\frac{1}{2}}$		
2	6102.24	16382.90	$3d \ ^2F_{\frac{5}{2}} - 4p \ ^2D_{\frac{5}{2}}$		
0	6097.10	16396.71	$4s \ ^2P_{\frac{3}{2}} - 4p \ ^4P_{\frac{3}{2}}$		
1	6092.09	16410.18	$3d \ ^4D_{\frac{5}{2}} - 4p \ ^2D_{\frac{3}{2}}$		
1	6080.80	16440.66	$3d \ ^4D_{\frac{3}{2}} - 4p \ ^2D_{\frac{3}{2}}$		
1	6073.55	16460.29			
0	6009.60	16635.44	$^2X - 4d \ ^2F_{\frac{5}{2}}$		
5	5996.14	16672.78	$4s \ ^2P_{\frac{3}{2}} - 4p \ ^4P_{\frac{5}{2}}$		
1	5951.40	16798.12		$3d \ ^4D_{\frac{5}{2}} - 4p \ ^4S_{\frac{3}{2}}$	$^2P \ ^4P \ ^2X \ ^2F$ et $^4D \ ^4S$ identifiés par L. et E. Bloch.
1	5944.36	16818.03			
1	5940.54	16828.83		$3d \ ^4D_{\frac{3}{2}} - 4p \ ^4S_{\frac{3}{2}}$	
1	5927.10	16867.00		$3d \ ^4D_{\frac{1}{2}} - 4p \ ^4S_{\frac{3}{2}}$	
1	5908.24	16920.84	$4s \ ^2P_{\frac{1}{2}} - 4p \ ^4P_{\frac{3}{2}}$		
1	5891.39	16969.23			
1	5889.60	16974.38			
1	5886.57	16983.12			

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Doublets	Quadruplets	
0	5878.73	17005.78			
3	5869.04	17033.85			
5	5819.14	17179.92	$4s\ ^2P_{\frac{3}{2}} - 4p\ ^2D_{\frac{3}{2}}$		$^2P\ ^2D$ identifié par Ingram.
0	5813.56	17196.40			
1	5797.40	17243.34			
0	5779.32	17298.28			
1	5752.53	17378.84			
1	5730.44	17445.82			
1	5695.76	17552.05			
0	5679.46	17602.43			
0	5672.47	17624.12			
0	5667.64	17639.14			
6	5664.60	17648.61		$3d\ ^4F_{\frac{3}{2}} - 4p\ ^4D_{\frac{1}{2}}$	$^4F\ ^4D$ identifié par Ingram et moi indépendamment.
6	5659.77	17663.66		$3d\ ^4F_{\frac{5}{2}} - 4p\ ^4D_{\frac{3}{2}}$	
0	5654.72	17679.45			
0	5351.94	17688.14			
0	5650.80	17691.71			
1	5648.14	17700.04			
0	5647.54	17701.93			
6	5646.80	17704.24	$4s\ ^2P_{\frac{1}{2}} - 4p\ ^2D_{\frac{3}{2}}$		

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Doublets	Quadruplets	
5	5645.51	17708.29		$4s\ ^4P_{\frac{3}{2}} - 4p\ ^4D_{\frac{3}{2}}$	
0	5644.97	17709.97			
0	5644.02	17712.93			
0	5643.68	17714.02			
6	5640.16	17725.08		$3d\ ^4F_{\frac{7}{2}} - 4p\ ^4D_{\frac{5}{2}}$	
6	5639.81	17726.18	$4s\ ^2P_{\frac{3}{2}} - 4p\ ^2D_{\frac{5}{2}}$		
1	5639.12	17728.35			
0	5636.21	17737.50			
0	5635.27	17740.46			
0	5632.28	17749.88			
0	5631.93	17750.99			
4	5616.52	17799.69		$3d\ ^4F_{\frac{3}{2}} - 4p\ ^4D_{\frac{3}{2}}$	
1	5613.85	17808.15			
0	5609.98	17820.41			
9	5606.04	17832.96		$3d\ ^4F_{\frac{9}{2}} - 4p\ ^4D_{\frac{7}{2}}$	
1	5604.59	17837.57			
0	5602.11	17845.50			
2	5598.30	17857.62			
5	5578.76	17920.15		$3d\ ^4F_{\frac{5}{2}} - 4p\ ^4D_{\frac{5}{2}}$	
0	5572.45	17940.45			

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Doublets	Quadruplets	
0	5570.99	17945.15			
0	5568.68	17952.60			
0	5567.94	17955.00			
7	5564.82	17965.06		$4s\ ^4P_{\frac{3}{2}} - 4p\ ^4D_{\frac{5}{2}}$	
1	5558.90	17984.51	$4p\ ^2P_{\frac{3}{2}} - 5s\ ^2P_{\frac{1}{2}}$		$^2P\ ^2P$ identifié par Ingram.
0	5557.06	17990.13			
5	5555.87	17993.98		$4s\ ^4P_{\frac{3}{2}} - 4p\ ^4D_{\frac{1}{2}}$	
0 d	5541.05	18042.12			
0	5536.58	18056.68		$3d\ ^4F_{\frac{3}{2}} - 4p\ ^4D_{\frac{5}{2}}$	
6	5526.15	18090.76		$3d\ ^4F_{\frac{7}{2}} - 4p\ ^4D_{\frac{7}{2}}$	
1	5520.29	18109.97			
1	5518.57	18115.60	$4p\ ^2P_{\frac{1}{2}} - 5s\ ^2P_{\frac{1}{2}}$		
0	5517.17	18120.20			
0	5513.40	18132.60			
8	5509.55	18145.28		$4s\ ^4P_{\frac{3}{2}} - 4p\ ^4D_{\frac{3}{2}}$	
0	5501.92	18170.44			
3	5497.72	18184.32			
3	5488.28	18215.59			
0	5481.12	18239.39			
0	5478.14	18249.31			

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Doublets	Quadruplets	
0	5477.35	18251.94			
1	5474.98	18259.83			
8	5473.50	18264.78		$4s\ ^4P_{\frac{1}{2}} - 4p\ ^4D_{\frac{1}{2}}$	
0	5466.55	18288.00		$3d\ ^4F_{\frac{5}{2}} - 4p\ ^4D_{\frac{7}{2}}$	
2	5461.33	18305.48			
1	5457.68	18317.72			
8	5453.78	18330.81		$4s\ ^4P_{\frac{5}{2}} - 4p\ ^4D_{\frac{7}{2}}$	
0	5450.00	18343.54			
1	5446.13	18356.54			
1	5440.25	18376.41			
0	5436.09	18390.44			
6	5432.69	18401.95		$4s\ ^4P_{\frac{3}{2}} - 4p\ ^4D_{\frac{5}{2}}$	
5	5428.62	18415.79		$4s\ ^4P_{\frac{1}{2}} - 4p\ ^4D_{\frac{3}{2}}$	
0	5400.67	18511.08	$4p\ ^2P_{\frac{3}{2}} - 5s\ ^2P_{\frac{3}{2}}$		$^2D\ ^2D$ et $^2D\ ^2F$ identifiés par Ingram.
6	5345.60	18701.78	$4s'\ ^2D_{\frac{3}{2}} - 4p'\ ^2F_{\frac{5}{2}}$		
6	5320.63	18789.55	$4s'\ ^2D_{\frac{5}{2}} - 4p'\ ^2F_{\frac{7}{2}}$		
0	5271.67	18964.05			
4	5243.49	19065.97			
0	5220.39	19150.34			
6	5219.37	19154.08			

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Doublets	Quadruplets	
6	5212.52	19179.24	$4s' D_{\frac{5}{2}} - 4p' D_{\frac{5}{2}}$		
2	5204.32	19220.55	$4s' D_{\frac{5}{2}} - 4p' D_{\frac{3}{2}}$		
6	5200.96	19221.84	$4s' D_{\frac{3}{2}} - 4p' D_{\frac{3}{2}}$		
4	5157.04	19383.58			
1	5145.08	19430.61			
0	5142.43	19440.66	$b \text{ } ^2P_{\frac{1}{2}} - 4p \text{ } ^2S_{\frac{1}{2}}$		$^2P \text{ } ^2S$ identifié par L. et E. Bloch.
4	5135.85	19465.57			
0	5132.97	19476.48			
1	5125.78	19503.82		$4p \text{ } ^4S_{\frac{3}{2}} - 5s \text{ } ^4P_{\frac{3}{2}}$	
5	5103.29	19589.76		$4s \text{ } ^4P_{\frac{5}{2}} - 4p \text{ } ^4P_{\frac{3}{2}}$	
1	5070.31	19717.18			
3	5047.30	19807.06	$4s \text{ } ^2P_{\frac{3}{2}} - 4p \text{ } ^2P_{\frac{1}{2}}$		$^2P \text{ } ^2P$ identifié par Ingram.
1	5039.43	19838.00			
7	5032.42	19865.63		$4s \text{ } ^4P_{\frac{5}{2}} - 4p \text{ } ^4P_{\frac{5}{2}}$	
4	5027.17	19886.37	$b \text{ } ^2P_{\frac{3}{2}} - 4p \text{ } ^2S_{\frac{1}{2}}$		
6	5014.08	19938.29	$4s \text{ } ^2P_{\frac{3}{2}} - 4p \text{ } ^2P_{\frac{3}{2}}$		
3	5011.56	19948.31			
5	5009.55	19956.32		$4s \text{ } ^4P_{\frac{3}{2}} - 4p \text{ } ^4P_{\frac{1}{2}}$	
2	5006.64	19967.92		$4p \text{ } ^4S_{\frac{3}{2}} - 5s \text{ } ^4P_{\frac{5}{2}}$	
3	4993.46	20020.62			

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Doublets	Quadruplets	
5	4991.90	20026.08		$4s \ ^4P_{\frac{3}{2}} - 4p \ ^4P_{\frac{3}{2}}$	
1	4942.46	20227.20		$4s \ ^4P_{\frac{1}{2}} - 4p \ ^4P_{\frac{1}{2}}$	
6	4925.32	20297.60		$4s \ ^4P_{\frac{1}{2}} - 4p \ ^4P_{\frac{3}{2}}$	
5	4924.04	20302.87		$4s \ ^4P_{\frac{3}{2}} - 4p \ ^4P_{\frac{5}{2}}$	
5	4917.21	20331.07	$4s \ ^2P_{\frac{1}{2}} - 4p \ ^2P_{\frac{1}{2}}$		(Voir l'effet Zeeman que j'ai obtenu).
0	4901.30	20397.07		$4p \ ^4P_{\frac{5}{2}} - 5s \ ^4P_{\frac{3}{2}}$	
0	4900.47	20400.53		$4p \ ^4P_{\frac{3}{2}} - 5s \ ^4P_{\frac{1}{2}}$	id.
3	4885.61	20462.57	$4s \ ^2P_{\frac{1}{2}} - 4p \ ^2P_{\frac{3}{2}}$		
0	4835.81	20673.30		$4p \ ^4P_{\frac{3}{2}} - 5s \ ^4P_{\frac{3}{2}}$	
1	4824.04	20723.74	$4p \ ^2D_{\frac{5}{2}} - 5s \ ^2P_{\frac{3}{2}}$		
1	4819.52	20743.18		$4p \ ^4P_{\frac{1}{2}} - 5s \ ^4P_{\frac{3}{2}}$	$^2D \ ^2P$ et $^2D \ ^2F$ identifiés par Ingram.
5	4815.51	20760.45		$4s \ ^4P_{\frac{5}{2}} - 4p \ ^4S_{\frac{3}{2}}$	
1	4791.94	20862.56		$4p \ ^4P_{\frac{5}{2}} - 5s \ ^4P_{\frac{5}{2}}$	
2	4779.18	20918.25	$4s \ ^4P_{\frac{5}{2}} - 4p \ ^2D_{\frac{5}{2}}$		$^4P \ ^2D$ identifié par L. et E. Bloch.
1	4763.39	20987.61	$3d \ ^2D_{\frac{3}{2}} - 4p' \ ^2F_{\frac{5}{2}}$		
2	4755.08	21024.27	$3d \ ^2D_{\frac{5}{2}} - 4p' \ ^2F_{\frac{7}{2}}$		
0	4729.38	21138.52		$4p \ ^4P_{\frac{3}{2}} - 5s \ ^4P_{\frac{5}{2}}$	
0	4722.77	21168.10			
4	4716.25	21197.37		$4s \ ^4P_{\frac{3}{2}} - 4p \ ^4S_{\frac{3}{2}}$	
1	4709.90	21225.95			

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Doublets	Quadruplets	
0	4703.14	21256.46			
0	4700.20	21269.75	$4p \ ^2D_{\frac{3}{2}} - 5s \ ^2P_{\frac{3}{2}}$		
0	4696.28	21287.51			
2	4681.26	21355.80	$4s \ ^4P_{\frac{3}{2}} - 4p \ ^2D_{\frac{5}{2}}$		
2	4668.67	21413.40	$3d \ ^2D_{\frac{3}{2}} - 4p' \ ^2D_{\frac{5}{2}}$		$^2D \ ^2D$ identifié par Ingram (Voir l'effet Zeeman que j'ai obtenu).
3	4656.78	21468.07		$4s \ ^4P_{\frac{1}{2}} - 4p \ ^4S_{\frac{3}{2}}$	
1	4648.22	21507.61	$3d \ ^2D_{\frac{3}{2}} - 4p' \ ^2D_{\frac{3}{2}}$		id.
2	4647.46	21511.03			
2	4624.07	21619.93			
2	4613.39	21669.97			
2	4561.92	21914.47			
5	4552.41	21960.10	$4s' \ ^2D_{\frac{3}{2}} - 4p' \ ^2P_{\frac{1}{2}}$		id.
4	4549.54	21974.10			
4 d	4533.39	22052.38	$4p \ ^4P_{\frac{3}{2}} - 5s \ ^2P_{\frac{3}{2}}$		
1	4527.79	22079.65			
6	4524.89	22093.81	$4s' \ ^2D_{\frac{3}{2}} - 4p' \ ^2P_{\frac{3}{2}}$		$^2D \ ^2P$ identifié par Ingram et (voir l'effet Zeeman) que j'ai mesuré).
0	4524.70	22094.74	$4s' \ ^2D_{\frac{3}{2}} - 4p' \ ^2P_{\frac{3}{2}}$		
0	4518.66	22124.26	$4p \ ^4P_{\frac{1}{2}} - 5s \ ^2P_{\frac{3}{2}}(?)$		
0	4509.07	22171.31	$4p \ ^4S_{\frac{3}{2}} - 4d \ ^4D_{\frac{3}{2}}$ ou $4p \ ^4P_{\frac{1}{2}} - 4d \ ^4F_{\frac{3}{2}}$		

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Doublets	Quadruplets	
1	4497.87	22226.53	$4p \ ^2D_{\frac{5}{2}} - 4d \ ^4D_{\frac{7}{2}}$		$^2D \ ^4D$ identifié par L. et E. Bloch, quant à $2\lambda_{124} = ^4P_{\frac{1}{2}} - ^2P_{\frac{3}{2}}$ elle peut être aussi $4d \ ^4D_{\frac{1}{2}} - 4p \ ^4S_{\frac{3}{2}}$
1	4492.32	22254.01		$4p \ ^4S_{\frac{3}{2}} - 4d \ ^4D_{\frac{5}{2}}$	
3	4486.63	22282.25		$4p \ ^4D_{\frac{3}{2}} - 5s \ ^4P_{\frac{1}{2}}$	
4	4483.48	22297.86		$4p \ ^4D_{\frac{5}{2}} - 5s \ ^4P_{\frac{3}{2}}$	
0	4482.44	22303.03			
3	4464.45	22392.91			
3	4463.66	22396.87		$4p \ ^4D_{\frac{7}{2}} - 5s \ ^4P_{\frac{5}{2}}$	
1	4456.50	22432.86		$4p \ ^4D_{\frac{1}{2}} - 5s \ ^4P_{\frac{1}{2}}$	
0	4443.00	22501.02			
2	4432.45	22554.56		$4p \ ^4D_{\frac{3}{2}} - 5s \ ^4P_{\frac{3}{2}}$	
1	4431.14	22561.24	$3d \ ^2P_{\frac{3}{2}} - 4p' \ ^2D_{\frac{5}{2}}$		$^2P \ ^2P$ identifié par Ingram; cette même raie serait, d'après les intercombinaisons de L. et E. Bloch $^4p \ ^2D_{\frac{3}{2}} - 4d \ ^4D_{\frac{3}{2}}$
0	4411.36	22662.39			
1	4402.82	22706.36		$4p \ ^4D_{\frac{1}{2}} - 5s \ ^4P_{\frac{3}{2}}$	mais cela n'est pas signalé par eux, aux C. R. (Voir l'effet Zeeman que j'ai mesuré pour le doublet).
1	4391.94	22762.60		$4p \ ^4D_{\frac{5}{2}} - 5s \ ^4P_{\frac{5}{2}}$	
3	4366.91	22893.06			
0	4360.44	22927.04			

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Doublets	Quadruplets	
0	4341.94	23024.73			
1	4333.84	23067.76		$4p \ ^4P_{\frac{5}{2}} - 4d \ ^4D_{\frac{3}{2}}$	
0	4330.91	23083.37			
3	4318.66	23148.83		$4p \ ^4P_{\frac{5}{2}} - 4d \ ^4D_{\frac{5}{2}}$	
1	4303.78	23228.86			
6	4294.44	23279.39		$4p \ ^4P_{\frac{5}{2}} - 4d \ ^4D_{\frac{7}{2}}$	
1	4291.41	23295.82		$4p \ ^4P_{\frac{3}{2}} - 4d \ ^4D_{\frac{1}{2}}$	
1	4283.71	23337.71			
3	4282.65	23343.48		$4p \ ^4P_{\frac{3}{2}} - 4d \ ^4D_{\frac{3}{2}}$	
1	4279.02	23363.28			
3	4278.62	23365.46		$4p \ ^4P_{\frac{1}{2}} - 4d \ ^4D_{\frac{1}{2}}$	
1	4275.51	23382.47			
0	4273.15	23395.37			
2	4269.80	23413.73		$4p \ ^4P_{\frac{1}{2}} - 4d \ ^4D_{\frac{3}{2}}$	
5	4267.86	23424.37		$4p \ ^4P_{\frac{3}{2}} - 4d \ ^4D_{\frac{5}{2}}$	
4	4267.27	23427.61			
4	4266.90	23429.31			
1	4259.43	23470.74			
1	4259.21	23471.94			
3	4257.43	23481.76	$4p' \ ^2D_{\frac{3}{2}} - 4d' \ ^2F_{\frac{5}{2}}$		

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Doublets	Quadruplets	
0	4256.48	23487.00			
1	4249.94	23523.84	$4p' \ ^2D_{\frac{5}{2}} - 4d' \ ^2F_{\frac{5}{2}}$		
3	4230.98	23628.55	$4p' \ ^2D_{\frac{5}{2}} - 4d' \ ^2G_{\frac{7}{2}}$		(Voir l'effet Zeeman que j'ai mesuré).
3	4217.21	23705.70		$4p \ ^4D_{\frac{7}{2}} - 4d \ ^4F_{\frac{7}{2}}$	
3	4193.60	23839.17	$4s \ ^4P_{\frac{1}{2}} - 4p \ ^2P_{\frac{3}{2}}$		
2	4190.07	23859.24		$4p \ ^4D_{\frac{5}{2}} - 4d \ ^4F_{\frac{5}{2}}$	
0	4185.98	23832.55			
0	4180.69	23912.89	$4p' \ ^2F_{\frac{7}{2}} - 4d' \ ^2F_{\frac{5}{2}}$		
2	4180.43	23916.00	$4p' \ ^2F_{\frac{7}{2}} - 4d' \ ^2F_{\frac{7}{2}}$		
0	4175.33	23943.47			
5	4174.33	23949.21			
4	4174.07	23950.70			
1	4169.24	23978.45			
2	4168.45	23983.00		$4p \ ^4D_{\frac{3}{2}} - 4d \ ^4F_{\frac{3}{2}}$	$^2D \ ^2F$, $^2D \ ^2P$, $^4P \ ^2P$, $^2F \ ^2X$ et $^2F \ ^2F$ identifiés par L et E. Bloch (Voir l'effet Zeeman que j'ai mesuré).
3	4165.20	24001.70	$4p' \ ^2F - 4d' \ ^2F$		
2	4164.98	24002.97	$4p' \ ^2F_{\frac{5}{2}} - 4d' \ ^2F_{\frac{5}{2}}$		
6	4162.73	24015.94		$4p \ ^4D_{\frac{7}{2}} - 4d \ ^4F_{\frac{9}{2}}$	
3	4162.37	24018.00	$4p' \ ^2F_{\frac{7}{2}} - 4d' \ ^2G_{\frac{7}{2}}$		$^2D \ ^2G$ et $^2F \ ^2G$ identifiés par Ingram.
6	4153.14	24071.40		$4p \ ^4D_{\frac{5}{2}} - 4d \ ^4F_{\frac{7}{2}}$	

intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Doublets	Quadruplets	
1	4150.78	24085.08	$4p \ ^2D_{\frac{5}{2}} - 4d \ ^2P_{\frac{3}{2}}$		(Voir l'effet Zeeman que j'ai mesuré).
1	4148.93	24095.83			
1	4146.99	24107.10	$4p' \ ^2F_{\frac{5}{2}} - 4d' \ ^2G_{\frac{7}{2}}$		
4	4145.16	24117.76		$4p \ ^4D_{\frac{3}{2}} - 4d \ ^4F_{\frac{5}{2}}$	
4	4142.31	24134.34		$4p \ ^4D_{\frac{1}{2}} - 4d \ ^4F_{\frac{3}{2}}$	
2	4130.90	24200.99	$3d \ ^2F_{\frac{7}{2}} - ^2X$		
2	4128.40	24215.65			
1	4121.90	24253.84			
0	4121.27	24257.53			
1	4120.49	24262.13			
0	4120.10	24264.43			
0	4104.97	24353.85			
3	4099.42	24386.83			
2	4099.27	24387.73			
0	4096.53	24404.03			
0	4086.54	24463.69			
0	4084.84	24473.87			
0	4078.86	24509.74			
1	4069.89	24563.77			
1	4069.65	24565.22			

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Doublets	Quadruplets	
0	4069.10	24568.54			
0	4058.74	24631.25	$4p \ ^2D_{\frac{3}{2}} - 4d \ ^2P_{\frac{3}{2}}$		
2	4050.14	24683.56		$4p \ ^4D_{\frac{7}{2}} - 4d \ ^4D_{\frac{5}{2}}$	
5	4032.80	24789.68		$4p \ ^4S_{\frac{3}{2}} - 4d \ ^4P_{\frac{5}{2}}$	
5	4028.80	24814.29		$4p \ ^4D_{\frac{7}{2}} - 4d \ ^4D_{\frac{7}{2}}$	
0	4023.19	24848.89			
1	4009.39	24934.60	$4p \ ^2D_{\frac{5}{2}} - 4d \ ^2F_{\frac{5}{2}}$		$^2F \ ^2F$ identifié par Ingram (Voir l'effet Zeeman que j'ai mesuré).
1	4007.77	24944.49	$3d \ ^2F_{\frac{7}{2}} - 4p \ ^2F_{\frac{5}{2}}$		
1	4003.87	24968.19		$4p \ ^4D_{\frac{5}{2}} - 4d \ ^4D_{\frac{3}{2}}$	
3	3998.77	25000.64		$4p \ ^4S_{\frac{3}{2}} - 4d \ ^4P_{\frac{3}{2}}$	
6	3993.49	25033.70	$3d \ ^2F_{\frac{7}{2}} - 4p \ ^2F_{\frac{7}{2}}$		id.
2	3990.91	25049.48		$4p \ ^4D_{\frac{5}{2}} - 4d \ ^4D_{\frac{5}{2}}$	
4	3985.95	25081.05			Plutôt SIII.
2	3979.85	25119.50		$4p \ ^4S_{\frac{3}{2}} - 4d \ ^4P_{\frac{1}{2}}$	
0	3977.84	25132.19			
3	3970.72	25177.25		$4p \ ^4D_{\frac{3}{2}} - 4d \ ^4D_{\frac{1}{2}}$	
1	3963.15	25225.14		$4p \ ^4D_{\frac{3}{2}} - 4d \ ^4D_{\frac{3}{2}}$	
2	3959.02	25251.66		$4p \ ^4D_{\frac{3}{2}} - 4d \ ^4D_{\frac{5}{2}}$	
0	3950.44	25306.09			
1	3947.06	25328.06		$4p \ ^4D_{\frac{1}{2}} - 4d \ ^4D_{\frac{1}{2}}$	

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Doublets	Quadruplets	
0	3945.06	25342.00	$3d \ ^2P_{\frac{3}{2}} - 4p' \ ^2P_{\frac{1}{2}}$		$^4S \ ^4P, \ ^2P \ ^2P, \ ^2F \ ^2D, \ ^2F \ ^2F, \ ^2P \ ^2D$, identifiés par Ingram.
0	3939.53	25376.51		$4p \ ^4D_{\frac{1}{2}} - 4d \ ^4D_{\frac{3}{2}}$	
5	3933.28	25416.90	$4p \ ^2D_{\frac{5}{2}} - 4d \ ^2F_{\frac{7}{2}}$		
1	3932.40	25422.60	$3d \ ^2F_{\frac{7}{2}} - 4p' \ ^2D_{\frac{5}{2}}$		
1	3932.25	25423.53			$^2D \ ^2F$ identifié par Ingram (Voir l'effet Zeeman que j'ai mesuré).
2	3931.88	25425.95	$3d \ ^2F_{\frac{5}{2}} - 4p' \ ^2F_{\frac{5}{2}}$		
0	3931.45	25428.74	$4p \ ^2P_{\frac{3}{2}} - 4d \ ^2D_{\frac{5}{2}}$		
0	3924.07	25476.56	$3d \ ^2P_{\frac{3}{2}} - 4p' \ ^2P_{\frac{3}{2}}$		
4	3923.47	25480.44	$4p \ ^2D_{\frac{3}{2}} - 4d \ ^2F_{\frac{5}{2}}$		
0	3920.66	25498.71			
0	3919.02	25509.38			
1	3918.16	25514.99	$3d \ ^2F_{\frac{5}{2}} - 4p' \ ^2F_{\frac{7}{2}}$		id.
1	3911.91	25555.75			
1	3911.27	25559.92			
1	3906.95	25588.18	$b \ ^2P_{\frac{3}{2}} - 4p \ ^2D_{\frac{5}{2}}$		
0	3896.89	25654.24			
3	3892.61	25684.46		$4p \ ^4P_{\frac{5}{2}} - 4d \ ^4P_{\frac{5}{2}}$	$^4P \ ^4P$ identifié par Ingram.
0	3882.14	25751.72			
1	3860.17	25898.27		$4p \ ^4P_{\frac{5}{2}} - 4d \ ^4P_{\frac{3}{2}}$	
1	3859.21	25904.77	$3d \ ^2F_{\frac{5}{2}} - 4p' \ ^2D_{\frac{5}{2}}$		

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Doublets	Quadruplets	
3	3850.91	25960.55	-	$4p \ ^4P_{\frac{3}{2}} - 4d \ ^4P_{\frac{5}{2}}$	
1	3853.02	25946.34	$3d \ ^2F_{\frac{5}{2}} - 4p' \ ^2D_{\frac{3}{2}}$		
1	3847.20	25985.58			
1	3842.32	26048.58			
1	3831.39	26092.67			
0	3827.25	26121.03			
0	3809.65	26241.70		$4p \ ^4P_{\frac{1}{2}} - 4d \ ^4P_{\frac{3}{2}}$	$^2S \ ^2P$ identifié par L. et E. Bloch.
1	3802.61	26290.29		$4p \ ^4P_{\frac{3}{2}} - 4d \ ^4P_{\frac{1}{2}}$	
1	3783.21	26425.10	$4p \ ^2S_{\frac{1}{2}} - 5s \ ^2P_{\frac{3}{2}}$		
2	3767.08	26531.02			
2	3744.50	26698.27			
0	3734.92	26765.59	$4s \ ^2P_{\frac{1}{2}} - 4p' \ ^2F_{\frac{5}{2}}$		
0	3733.08	26779.94			
1	3730.74	26796.76			
4	3699.42	27023.59			
3	3697.96	27034.35			
2	3672.11	27224.55	$b \ ^2P_{\frac{1}{2}} - 4p \ ^2P_{\frac{1}{2}}$		
4	3669.08	27247.05	$4s \ ^2P_{\frac{3}{2}} - 4p' \ ^2D_{\frac{5}{2}}$		$^2P \ ^2D, ^2P \ ^2P, ^2D \ ^2D, ^2S \ ^2P, ^2P \ ^2P$, identifiés par Ingram.
0	3668.33	27252.63			
4	3663.49	27288.62	$4s \ ^2P_{\frac{3}{2}} - 4p' \ ^2D_{\frac{3}{2}}$		

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Doublets	Quadruplets	
4	3654.60	27355.01	$b \ ^2P_{\frac{1}{2}} - 4p \ ^2P_{\frac{3}{2}}$		
2	3638.24	27477.92	$4p \ ^2D_{\frac{5}{2}} - 4d \ ^2D_{\frac{3}{2}}$		
1	3617.00	27639.37	$4p \ ^2D_{\frac{3}{2}} - 4d \ ^2D_{\frac{5}{2}}$		
1	3613.14	27668.90	$b \ ^2P_{\frac{3}{2}} - 4p \ ^2P_{\frac{1}{2}}$		
5	3596.08	27800.46	$b \ ^2P_{\frac{3}{2}} - 4p \ ^2P_{\frac{3}{2}}$		
5	3594.59	27811.68	$4s \ ^2P_{\frac{1}{2}} - 4p' \ ^2D_{\frac{3}{2}}$		
4 d	3567.20	28025.22	$4p \ ^2D_{\frac{3}{2}} - 4d \ ^2D_{\frac{3}{2}}$		
4 d	3549.85	28162.17			
2 d	3540.44	28237.03			
1	3532.01	28304.43			
6 d	3445.44	29015.69			
5	3385.85	29526.23			
2	3371.89	29648.46			
3	3368.10	29681.83			
3	3360.14	29752.14			
3	3356.41	29785.30	$4p \ ^2S_{\frac{1}{2}} - 4p \ ^2P_{\frac{3}{2}}$		
2	3347.40	29865.37			
2	3341.88	29914.70			
3	3329.30	30027.60	$4s \ ^2P_{\frac{1}{2}} - 4p' \ ^2P_{\frac{3}{2}}$		
3	3314.47	30161.18	$4s \ ^2P_{\frac{3}{2}} - 4p' \ ^2P_{\frac{3}{2}}$		

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Doublets	Quadruplets	
0	3272.25	30551.24	$4s \ ^2P_{\frac{1}{2}} - 4p' \ ^2P_{\frac{1}{2}}$		
2	3257.80	30686.74	$4s \ ^2P_{\frac{1}{2}} - 4p' \ ^2P_{\frac{3}{2}}$		$^2P \ ^2F$ observé par L. et E. Bloch.
1	2886.90	34628.90	$b \ ^2P_{\frac{3}{2}} - 4p' \ ^2F_{\frac{3}{2}}$		
3	2881.01	34700.00	$b \ ^2P_{\frac{1}{2}} - 4p' \ ^2D_{\frac{3}{2}}$		
3	2847.73	35105.38	$b \ ^2P_{\frac{3}{2}} - 4p' \ ^2D_{\frac{5}{2}}$		
3	2837.63	35231.09			
3	2836.64	35242.60			
3	2825.90	35376.57			
3	2817.50	35482.03			
3	2659.87	37037.86			
3	2670.02	37442.40	$b \ ^2P_{\frac{1}{2}} - 4p' \ ^2P_{\frac{1}{2}}$		
1	2660.3	37578.8	$b \ ^2P_{\frac{1}{2}} - 4p' \ ^2P_{\frac{3}{2}}$		
1	2638.1	37894.5	$b \ ^2P_{\frac{3}{2}} - 4p' \ ^2P_{\frac{1}{2}}$		
2	2629.1	38024.7	$b \ ^2P_{\frac{3}{2}} - 4p' \ ^2P_{\frac{3}{2}}$		
0	2511.72	39801.36			
3	2508.01	39860.20			
6	2296.96	43522.37			
5	2236.87	44691.40			
3	2004.38	49892		$b \ ^4P_{\frac{1}{2}} - 4p \ ^4P_{\frac{3}{2}}$	$^4P \ ^4F$ observé par Lacroute.
2	1998.92	50027		$b \ ^4P_{\frac{3}{2}} - 4p \ ^4P_{\frac{1}{2}}$	

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Doublets	Quadruplets	
2	1985.17	50373		$b \ ^4P_{\frac{3}{2}} - 4p \ ^4P_{\frac{5}{2}}$	
2	1981.80	50459		$b \ ^4P_{\frac{5}{2}} - 4p \ ^4P_{\frac{3}{2}}$	
4	1970.99	50736		$b \ ^4P_{\frac{5}{2}} - 4p \ ^4P_{\frac{5}{2}}$	
3	1958.38	51062		$b \ ^4P_{\frac{1}{2}} - 4p \ ^4S_{\frac{3}{2}}$	
3	1950.53	51268		$b \ ^4P_{\frac{3}{2}} - 4p \ ^4S_{\frac{3}{2}}$	
3	1936.84	51630		$b \ ^4P_{\frac{5}{2}} - 4p \ ^4S_{\frac{3}{2}}$	Relevé et classification d'Ingram.
5	1259.53	79394.8		$a \ ^4S_{\frac{3}{2}} - b \ ^4P_{\frac{5}{2}}$	
5	1253.79	79757.9		$a \ ^4S_{\frac{3}{2}} - b \ ^4P_{\frac{3}{2}}$	
3	1250.50	79968.0		$a \ ^4S_{\frac{3}{2}} - b \ ^4P_{\frac{1}{2}}$	
3	1234.14	81028.0	$a \ ^2P_{\frac{3}{2}} - b \ ^2P_{\frac{3}{2}}$		
0	1233.36	81079.3	$a \ ^2P_{\frac{1}{2}} - b \ ^2P_{\frac{3}{2}}$		
1	1227.45	81469.9	$a \ ^2P_{\frac{3}{2}} - b \ ^2P_{\frac{1}{2}}$		
1	1226.70	81519.5	$a \ ^2P_{\frac{1}{2}} - b \ ^2P_{\frac{1}{2}}$		
2	1131.6	88366.5	$a \ ^2P_{\frac{3}{2}} - 4s \ ^2P_{\frac{1}{2}}$		
2	1131.05	88413.1	$a \ ^2P_{\frac{1}{2}} - 4s \ ^2P_{\frac{1}{2}}$		
1	1125.00	88888.6	$a \ ^2P_{\frac{3}{2}} - 4s \ ^2P_{\frac{3}{2}}$		
1	1124.39	88937.3	$a \ ^2P_{\frac{1}{2}} - 4s \ ^2P_{\frac{3}{2}}$		
3	1102.32	90717.7	$a \ ^2D_{\frac{5}{2}} - b \ ^2P_{\frac{1}{2}}$		
2	1096.57	91193.2	$a \ ^2D_{\frac{3}{2}} - b \ ^2P_{\frac{1}{2}}$		
1	1031.34	96961.3	$a \ ^2P_{\frac{3}{2}} - 4s' \ ^2D_{\frac{5.3}{2}}$		

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Doublets	Quadruplets	
1	1030.87	97004.9	$a \ ^2P_{\frac{1}{2}} - 4s' \ ^2D_{\frac{3}{2}}$		
2	1019.53	98084.7	$a \ ^2D_{\frac{3}{2}} - 4s \ ^2P_{\frac{1}{2}}$		
2	1014.42	98578.0	$a \ ^2D_{\frac{5}{2}} - 4s \ ^2P_{\frac{3}{2}}$		
0	1014.09	98610.2	$a \ ^2D_{\frac{3}{2}} - 4s \ ^2P_{\frac{3}{2}}$		
2	1000.48	99952.3	$a \ ^2D_{\frac{3}{2}} - 3d \ ^2F_{\frac{5}{2}}$		
2	996.00	101401.9	$a \ ^2D_{\frac{5}{2}} - 3d \ ^2F_{\frac{7}{2}}$		
0	968.37	103265.9	$a \ ^2D_{\frac{5}{2}} - 3d \ ^2P_{\frac{3}{2}}$		
1	957.88	104397.5	$a \ ^2D_{\frac{5}{2}} - 3d \ ^2D_{\frac{5}{2}}$		
			$a \ ^2D_{\frac{3}{2}} - 3d \ ^2D_{\frac{3}{2}}$		
3	937.69	106644.8	$a \ ^2D_{\frac{5}{2}} - 4s' \ ^2D_{\frac{5,3}{2}}$		
3	937.41	106676.6	$a \ ^2D_{\frac{3}{2}} - 4s' \ ^2D_{\frac{5,2}{2}}$		
1	919.24	108785.8	$a \ ^2P_{\frac{3}{2}} - x$		
3	918.82	108835.0	$a \ ^2P_{\frac{1}{2}} - x$		
3	912.74	109560.7		$a \ ^4S_{\frac{3}{2}} - 4s \ ^4P_{\frac{1}{2}}$	
3	910.49	109830.3		$a \ ^4S_{\frac{3}{2}} - 4s \ ^4P_{\frac{3}{2}}$	
3	906.87	110269.0		$a \ ^4S_{\frac{3}{2}} - 4s \ ^4P_{\frac{5}{2}}$	
1	867.50	115273.7	$a \ ^2P_{\frac{3}{2}} - P_{\frac{1}{2}}$		
1	867.15	115320.5	$a \ ^2P_{\frac{1}{2}} - P_{\frac{1}{2}}$		
1	866.23	115443.3	$a \ ^2P_{\frac{3}{2}} - P_{\frac{3}{2}}$		
0	865.87	115491.1	$a \ ^2P_{\frac{1}{2}} - P_{\frac{3}{2}}$		

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Doublets	Quadruplets	
2	843.82	118508.5	$a \ ^2D_{\frac{3}{2}} - x$		
0	800.04	124993.9	$a \ ^2D_{\frac{3}{2}} - P_{\frac{1}{2}}$		
0	799.14	125134.6	$a \ ^2D_{\frac{5}{2}} - P_{\frac{3}{2}}$		
0	798.92	125168.8	$a \ ^2D_{\frac{3}{2}} - ^2P_{\frac{3}{2}}$		
0	707.86	141271.0	$a \ ^2D_{\frac{5}{2}} - 4d \ ^2F_{\frac{3}{2}}$		
0	705.62	141720.1	$a \ ^2D_{\frac{5}{2}} - 4d \ ^2F_{\frac{7}{2}}$		
0	694.71	143944.9	$a \ ^2D_{\frac{5}{2}} - 4d \ ^2D_{\frac{5}{2}}$		
1	641.81	155810.0	$a \ ^2S_{\frac{3}{2}} - 4d \ ^2P_{\frac{5}{2}}$		
0	640.93	156023.7	$a \ ^2S_{\frac{3}{2}} - 4d \ ^2P_{\frac{3}{2}}$		
0	640.41	156149.9	$a \ ^2S_{\frac{3}{2}} - 4d \ ^2P_{\frac{1}{2}}$		

TABLEAU III. — LES RAIES DE SiII ENTRE λ 5695,8 Å ET λ 484,5 Å.

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Triplets	Singulets et Quintuplets	
0	5695.88	17551.69			
0	5678.70	17604.79			
6	5160.11	19374.04			Peut être 0.
4	5157.04	19385.58			
2	4802.75	20845.61			
3	4699.16	21274.46			Peut être 0.

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Triplets	Singulets et Quintuplets	
1	4677.75	21371.83			
2	4676.23	21378.79			Peut être 0.
0	4673.71	21390.30			
4	4641.83	21537.21			
3	4638.90	21550.82			
1	4527.79	22079.75	$3d\ ^3D_2 - 4p\ ^3D_1$		
4	4504.21	22195.23			
1	4499.23	22219.81	$3d\ ^3D_1 - 4p\ ^3D_1$		
2	4485.69	22286.89			
1	4478.44	22322.96	$3d\ ^3D_3 - 4p\ ^3D_2$		
1	4467.76	22376.32	$3d\ ^3D_2 - 4p\ ^3D_2$		
0	4448.20	22474.72			
3	4439.86	22516.93	$3d\ ^3D_1 - 4p\ ^3D_2$		
2	4418.82	22624.14	$4s\ ^3P_2 - 4p\ ^3D_1$		
4	4364.77	22904.29	$3d\ ^3D_3 - 4p\ ^3D_3$		
6	4361.57	22921.09	$4s\ ^3P_2 - 4p\ ^3D_2$		
5	4354.58	22957.89	$3d\ ^3D_2 - 4p\ ^3D_3$		
3	4351.27	22975.35			
5	4349.43	22985.07			
2	4347.47	22995.44			
3	4345.51	23005.81			
6	4340.25	23033.69	$4s\ ^3P_1 - 4p\ ^3D_1$		
6	4332.69	23073.78	$4s\ ^3P_0 - 4p\ ^3D_1$		
0	4330.91	23083.37			
5	4285.00	23330.68	$4s\ ^3P_1 - 4p\ ^3D_2$		
0	4256.48	23487.00			
6	4253.51	23503.40	$4s\ ^3P_2 - 4p\ ^3D_3$		
1	4247.64	23535.88			
2	4178.89	23923.08		$4s'\ ^5P_3 - 4p'\ ^5D_3$	
0	4143.87	24125.24		$4s'\ ^5P_1 - 4p'\ ^5D_0$	

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Triplets	Singulets et Quintuplets	
1	4127.50	24220.93		$4s' \ ^5P_1 - 4p' \ ^5D_1$	
2	4119.17	24269.90		$4s' \ ^5P_3 - 4p' \ ^5S_2$	Peut être 0.
2	4112.27	24310.67		$4s' \ ^5P_2 - 4p' \ ^5D_3$	
4	4111.52	24315.06		$4s' \ ^5P_3 - 4p' \ ^5D_1$	
3	4099.45	24386.65			
2	4099.24	24387.90			
1	4075.40	24410.77		$4s' \ ^5P_1 - 4p' \ ^5D_2$	
0	4085.10	24472.32			
2	4075.86	24527.79			
2	4072.18	24549.96			
3	4064.40	24596.95		$4s' \ ^5P_2 - 4p' \ ^5D_3$	
4	3985.95	25031.05	$3d \ ^3D_1 - 4p \ ^3P_0$		
4	3983.75	25094.91	$3d \ ^3D_2 - 4p \ ^3P_1$		
3	3973.26	25161.15			
3	3961.56	25235.46	$3d \ ^3D_1 - 4p \ ^3P_1$		
2	3954.38	25281.27			
5	3928.59	25447.24	$3d \ ^3D_3 - 4p \ ^3P_2$		
0	3920.29	25501.11	$3d \ ^3D_2 - 4p \ ^3P_2$		
0	3901.55	25623.60			
1	3899.27	25638.59	$4s \ ^3P_2 - 4p \ ^3P_1$		
2	3860.69	25894.78	$4s \ ^3P_1 - 4p \ ^3P_0$		
3	3838.30	26045.84	$4s \ ^3P_2 - 4p \ ^3P_2$		
2	3837.75	26049.57	$4s \ ^3P_1 - 4p \ ^3P_1$		
1	3831.81	26089.96	$4s \ ^3P_0 - 4p \ ^3P_1$		
0	3818.00	26184			
0	3808.10	26252.39			
1	3794.65	26345.43	$3d \ ^3D_2 - 4p \ ^3S_1$		
1	3778.63	26455.73	$4s \ ^3P_1 - 4p \ ^3P_2$		
0	3774.64	26455.80	$3d \ ^3D_1 - 4p \ ^3S_1$		
1	3750.84	26654.07	$3d \ ^3P_1 - 4p \ ^3D_1$		

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Triplets	Singulets et Quintuplets	
2	3748.07	26673.55	$3d\ ^3P_0 - 4p\ ^3D_1$		
3	3717.80	26890.00	$4s\ ^3P_2 - 4p\ ^3S_1$		
1	3710.44	26943.34	$3d\ ^3P_2 - 4p\ ^3D_2$		
3	3709.40	26950.89	$3d\ ^3P_1 - 4p\ ^3D_2$		
2	3661.99	27300.11	$4s\ ^3P_1 - 4p\ ^3S_1$		
3	3656.61	27340	$4s\ ^3P_0 - 4p\ ^3S_1$		
2	3631.98	27524	$3d\ ^3P_2 - 4p\ ^3D_3$		
3	3626.64	27565.90			
0	3626.01	27570.68			
2	3622.76	27595.42			
0	3619.52	27620.12			
1	3600.20	27768.34			
1	3598.40	27782.23			
0	3589.79	27848.86			
0	3588.58	27858.25			
0	3584.28	27891.67			
0	3582.42	27906.15			
0	3580.64	27920.00			
0	3576.70	27950.78			
1	3511.29	28471.44			
0	3503.75	28532.71			
2	3502.32	28544.26			
0	3499.89	28564.13			
2	3499.30	28569.00			
8	3497.40	28584.52		$4p'\ D_2 - 4d'\ F_3$	
0	3495.04	28603.82			
2	3492.58	28623.96			
1	3491.67	28631.43			
2	3483.29	28700.30			
1	3480.63	28722.23			

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Triplets	Singulets et Quintuplets	
0	3476.91	28752.97			
0	3464.69	28853.54			
1	3462.87	28869.54			
2	3437.29	29084.37			
1	3413.76	29284.84			
1	3395.88	29439.02			
5	3387.10	29515.34	$3d\ ^3P_1 - 4p\ ^3P_0$		
1	3373.16	29637.20			
1	3372.56	29642.58			
3	3370.38	29661.74	$3d\ ^3P_2 - 4p\ ^3P_1$		
3	3369.51	29669.24	$3d\ ^3P_1 - 4p\ ^3P_1$		
3	3367.18	29689.93	$3d\ ^3P_0 - 4p\ ^3P_1$		
4	3324.83	30068.10	$3d\ ^3P_2 - 4p\ ^3P_2$		
2	3323.97	30075.88	$3d\ ^3P_1 - 4p\ ^3P_2$		
4	3234.17	30911.0	$3d\ ^3P_2 - 4p\ ^3S_1$		
3	3233.24	30919.8	$3d\ ^3P_1 - 4p\ ^3S_1$		$^3P\ ^3S$ observé par Ingram.
3	3231.10	30940.3	$3d\ ^3P_0 - 4p\ ^3S_1$		
3	3185.16	31386.5	$4p\ ^3P_2 - 4d\ ^3F_2$		
3	3136.00	31878.6	$4p\ ^3P_2 - 4d\ ^3F_3$		
2	2998.28	33342.77			
1	2989.89	33436.31			
1	2986.02	33479.64	$4p\ ^3P_2 - 4d\ ^3D_2$		
1	2982.02	33524.55			
2	2964.74	33719.96	$4p\ ^3P_2 - 4d\ ^3D_3$		
1	2961.85	33752.85	$4p\ ^3P_1 - 4d\ ^3D_1$		
0	2957.72	33800.00			
1	2952.84	33835.83			
1	2950.20	33886.13	$4p\ ^3P_1 - 4d\ ^3D_2$		
1	2948.30	33907.97	$4p\ ^3P_0 - 4d\ ^3D_1$		
3	2934.49	34067.52			

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Triplets	Singulets et Quintuplets	
2	2926.18	34164.07			
1	2925.29	34174.66			
1	2910.85	34344.19			
1	2909.53	34359.75			
1	2904.32	34421.41	$4p\ ^3D_3 - 4d\ ^3F_3$		
0	2898.13	34494.95			
1	2896.92	34509.23	$4p\ ^3D_2 - 4d\ ^3F_2$		
2	2872.03	34808.39	$4p\ ^3D_1 - 4d\ ^3F_2$		$^3S\ ^3S$ et $^3D\ ^3F$ identifiés par Ingram.
1	2367.49	34863.49			
4	2863.40	34913.29	$4p\ ^3D_3 - 4d\ ^3F_4$		
4	2855.99	35003.86	$4p\ ^3D_2 - 4d\ ^3F_3$		
3	2825.90	35376.57			
3	2817.50	35482.03			
1	2797.46	35736.19	$4p\ ^3S_1 - 5s\ ^3P_0$		
3	2785.50	35889.63	$4p\ ^3S_1 - 5s\ ^3P_1$		
1	2778.80	35976.16	$5\ ^3S_1 - 4p\ ^3S_1$	?	
3	2775.25	36022.16	$4p\ ^3D_3 - 4d\ ^3D_2$		
4	2756.71	36264.43	$4p\ ^3D_3 - 4d\ ^3D_3$		
1	2742.51	36452.18			
2	2741.01	36472.00	$4p\ ^3D_2 - 4d\ ^3D_1$		
3	2731.10	36604.4	$4p\ ^3D_2 - 4d\ ^3D_2$		
2	2726.64	36664.33	$4p\ ^3S_1 - 5s\ ^3P_2$		
2	2721.30	36736.81	$4p\ ^3P_2 - 5s\ ^3P_1$		
2	2718.64	36772.22	$4p\ ^3D_1 - 4d\ ^3D_1$ et $4p\ ^3P_2 - 4d\ ^3P_2$		
1	2713.20	36847.17	$4p\ ^3D_2 - 4d\ ^3D_3$		
0	2708.91	36904.29	$4p\ ^3D_1 - 4d\ ^3D_2$		
2	2702.83	36987.30	$4p\ ^3P_1 - 5s\ ^3P_0$		
2	2691.76	37139.30	$4p\ ^3P_1 - 5s\ ^3P_1$		
3	2688.40	37185.88			
2	2680.53	37294.98	$4p\ ^3P_0 - 5s\ ^3P_1$		

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Triplets	Singulets et Quintuplets	
2	2675.21	37369.15			
4	2665.40	37506.68	$4p\ ^3P_2 - 5s\ ^3P_2$		
4	2644.60	37801.66			
1	2636.92	37911.74	$4p\ ^3P_1 - 5s\ ^3P_2$		
1	2634.84	37941.65			
1	2615.11	38227.91			
1	2607.18	38344.18			
1	2594.92	38525.32			
1	2593.98	38539.28			
1	2564.88	38976.49			
2	2564.07	38983.81			
2	2555.38	39121.38			
2	2554.58	39133.64			
3	2542.83	39314.44	$4p\ ^3D_3 - 4d\ ^3P_2$		
3	2508.15	39858.46	$4p\ ^3D_2 - 5s\ ^3P_1$		
2	2505.57	39899	$4p\ ^3D_2 - 5s\ ^3P_1$		
3	2499.03	40003.45	$4p\ ^3D_1 - 5s\ ^3P_0$		
4	2496.21	40018.65	$4p\ ^3D_3 - 5s\ ^3P_2$		
3	2489.56	40155.60	$4p\ ^3D_1 - 5s\ ^3P_1$		
4	2460.45	40630.67	$4p\ ^3D_2 - 5s\ ^3P_2$		
0	2442.65	40926.70	$4p\ ^3D_1 - 5s\ ^3P_2$		
0	2441.34	40938.66			
2	2435.74	41042.80			
1	2434.71	41030.19			
3	2431.45	41115.23			
0	2427.77	41177.55			
2	2422.67	41264.30			
1	2419.55	41317.43			
0	2366.16	42249.63			
1	2362.77	42310.25			

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Triplets	Singulets et Quintuplets	
2	2361.17	42338.92			
2	2359.21	42374.09			
3	2357.92	42397.27			
6	2336.28	42788.11			
5	2332.64	42856.70			
6	2296.96	43522.37			
2	2271.02	44019.44			
3	2270.26	44034.16			
2	2253.08	44369.9	$b\ ^3P_1 - a3d\ ^3D_3$	(?)	
4	2229.37	44841.73			
1	2200.26	45434.94			
1	2198.10	45479.58			
2	2192.50	45595.73			
2	2190.67	45633.81			
2	2188.58	45677.39			
2	2187.14	45707.46			
1	2178.12	45896.78			
2	2177.30	45914.02			
1	2169.76	46073.54			
1	2165.47	46164.80			
4	2124.4	47057.2			
3	2123.2	47083.7			
3	2097.7	47656.0			
3	2097.2	47667.4			
3	2089.0	47854.5			
0	1390.67	71907.7	$b\ ^3P_2 - 4p\ ^3P_2$		Relevé et classification d'Ingram.
0	1343.53	74430.7	$b\ ^3P_1 - 4p\ ^3P_2$		
0	1343.25	74446.3	$b\ ^3P_2 - 4p\ ^3P_2$		

Intensité	λ (Å)	ν	Classifications		Observations
			Triplets	Singulets et Quintuplets	
0	1328.52	75271.5	$b \ ^3P_1 - 4p \ ^3S_1$		$b = 3s \ (3p)^2$ et $a = (3s)^2 \ 3p$
			$b \ ^3P_0 - 4p \ ^3S_1$		
0	1328.12	75294.5	$b \ ^3P_2 - 4p \ ^3S_1$		
0	1202.40	83187.7	$a \ ^3P_2 - b \ ^3D_1$		
2	1201.71	83214.9	$a \ ^3P_2 - b \ ^3D_2$		
4	1200.97	83266.2	$a \ ^3P_2 - b \ ^3D_3$		
3	1194.40	83724.0	$a \ ^3P_1 - b \ ^3D_1$		
4	1194.02	83750.9	$a \ ^3P_1 - b \ ^3D_2$		
2	1190.17	84021.8	$a \ ^3P_0 - b \ ^3D_1$		
0	1166.13	85753.9	$b \ ^3D_1 - 4p \ ^3D_1$		
1	1162.52	86020.0	$b \ ^3D_0 - 4p \ ^3D_2$		
2	1155.34	86554.8	$b \ ^3D_3 - 4p \ ^3D_3$		
1	1126.85	88743.1	$b \ ^3D_0 - 4p \ ^3P_1$		
0	1126.48	88772.1	$b \ ^3D_1 - 4p \ ^3P_1$		
2	1122.42	89003.2	$b \ ^3D_3 - 4p \ ^3P_2$		
2	1021.32	97912.7	$a \ ^3P_2 - b \ ^3P_2$		
1	1021.10	97933.6	$a \ ^3P_2 - b \ ^3P_1$		
1	1015.76	98148.1	$a \ ^3P_1 - b \ ^3P_2$		
2	1015.51	98472.9	$a \ ^3P_1 - b \ ^3P_1$		
			$a \ ^3P_1 - b \ ^3P_0$		
3	1012.49	98766.7	$a \ ^3P_0 - b \ ^3P_1$		
2	735.24	136011	$a \ ^3P_2 - x$		
2	732.36	136546	$a \ ^3P_1 - x$		
0	730.74	136848	$a \ ^3P_0 - x$		
3	728.69	137231	$a \ ^3P_2 - b \ ^3S_1$		
3	725.86	137767	$a \ ^3P_1 - b \ ^3S_1$		
3	724.29	138067	$a \ ^3P_0 - b \ ^3S_1$		
	702.00	(raie de OIII masque celle de SIII)	$a \ ^3P_2 - 3d \ ^3P_2$		
			$a \ ^3P_2 - 3d \ ^3P_1$		

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Triplets	Singulets et Quintuplets	
3	700.29	142798	$a\ ^3P_1 - 3d\ ^3P_0$		
3	700.15	142827	$a\ ^3P_1 - 3d\ ^3P_1$		
			$a\ ^3P_1 - 3d\ ^3P_2$		
2	698.73	143118	$a\ ^3P_0 - 3d\ ^3P_1$		
0	685.35	145911	$a\ ^3P_2 - 4s\ ^3P_1$		
1	683.47	146312	$a\ ^3P_2 - 4s\ ^3P_2$		
0	683.07	146398	$a\ ^3P_1 - 4s\ ^3P_0$		
1	681.50	146735	$a\ ^3P_0 - 4s\ ^3P_1$		
			$a\ ^3P_2 - 3d\ ^3D_1$		
2	680.95	146853	$a\ ^3P_1 - 4s\ ^3P_2$		
			$a\ ^3P_2 - 3d\ ^3D_2$		
2	680.69	146910	$a\ ^3P_2 - 3d\ ^3D_3$		
2	679.11	147252	$a\ ^3P_1 - 3d\ ^3D_1$		
2	678.46	147392	$a\ ^3P_1 - 3d\ ^3D_2$		
2	677.75	147518	$a\ ^3P_0 - 3d\ ^3D_1$		
0	485.22	206092	$a\ ^3P_2 - 4d\ ^3D_3$		
0	484.58	206365	$a\ ^3P_1 - 4d\ ^3D_2$		

TABLEAU IV. — LES RAIES DE SIV ENTRE $\lambda\ 4535,6\ \text{Å}$ ET $\lambda\ 2121,4\ \text{Å}$.

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Doublets		
4	4535.69	22041.20			
3	3118.65	32065.2	$4\ ^2S_{\frac{1}{2}} - 4\ ^2P_{\frac{3}{2}}$		$^2S\ ^2P$ identifié par Bowen (19) (20) et Millikan.
5	3098.36	32275.1	$4\ ^2S_{\frac{1}{2}} - 4\ ^2P_{\frac{1}{2}}$		

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Doublets		
1	2873.34	34792.5			
1	2849.87	35080 0			
1	2822.20	35422.9			
1	2818.40	35470.7			
0	2787.90	35858.7			
0	2730.07	36618 2			
0	2685.26	37229.3			
1	2678.34	37325.4			
0	2574.73	38827.4			
0	2571.33	38878.73			
0	2570.04	38898.04			
2	2549.52	39211.29			
0	2544.93	39282.00			
0	2504.51	39915 94			
0	2503.85	39926.46			
0	2475.38	40385.63			
0	2456.29	40699.47			
0	2427.98	41174.00			
0	2415.95	41379.00			
0	2409.93	41482.36			

Intensité	λ (Å)	ν	Classification		Observations
			Doublets		
0	2405.45	41557.88			
3	2398.82	41674.27	$4\ ^2P_{\frac{1}{2}} - 4\ ^2D$		$^2P\ ^2D$ identifié par Bowen et Millikan.
5	2386.92	41882.21	$4\ ^2P_{\frac{3}{2}} - 4\ ^2D$		
0	2374.20	42106.58			
0	2334.12	42829.54			
0	2160.60	46268.85			
0	2121.4	47123.7			

CHAPITRE III

La production du spectre dans le champ magnétique, les résultats obtenus.

10. La production du spectre dans le champ magnétique. — L'étude de l'effet Zeeman des raies du soufre, et la classification de ces raies d'après l'identification des composantes magnétiques, n'avaient jamais été réalisées. En utilisant la décharge dans un tube de Geissler, convenablement construit, les composantes magnétiques des raies étudiées ont été obtenues suffisamment fines.

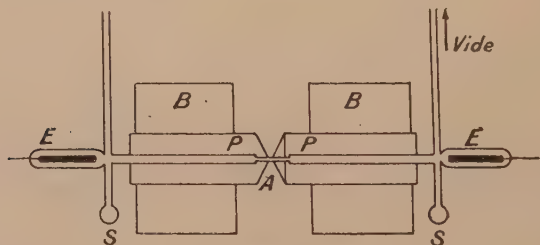


Fig. 2.

Dans le montage schématisé ci-contre, deux tubes de pyrex sont introduits suivant l'axe longitudinal des pièces polaires percées P. Ces tubes de pyrex sont très résistants au passage d'un courant intense car ils peuvent supporter un grand écart de température. Il faut remarquer que, si l'intérieur capillaire A est à la température élevée de la décharge, l'extérieur de ce même capillaire est en contact avec la surface intérieure froide des pièces polaires P. Un autre avantage de ces tubes de

pyrex est que leur transparence aux rayons lumineux est plus grande pour les rayons de la région $\lambda 3700$, que celle de tubes de verre. La construction de ces tubes est très simplifiée, par le fait qu'ils ne présentent que les renflements nécessaires pour loger les électrodes de cuivre ou nickel reliées à l'extérieur par des fils de tungstène. La partie A de chaque tube est un capillaire de 3 à 4 cm. de longueur, de 3 mm. de diamètre extérieur et de 1 mm. de diamètre intérieur. Afin de réaliser un champ aussi grand que possible dans la partie lumineuse A qui sera photographiée, les pièces polaires P étaient rapprochées autant que cela était utile, après avoir soudé sur place les capillaires A de chaque tube : l'écartement des pièces polaires en A était de 4 mm. et le trou réservé dans l'extrémité de chaque pièce polaire P, pour le passage du capillaire était de 3 mm. 5. L'électro-aimant de Weiss, que M. Cotton avait mis à ma disposition est à circulation d'eau dans les spirales B, dans lesquelles passait un courant de 156 ampères, pendant 5 heures consécutives en général. L'eau de refroidissement subissait une élévation de température de l'ordre de 35° . Le champ obtenu H, mesuré sur la raie $\lambda 4680$ du Zn et sur le groupement $^3P^3P \lambda 4601$ $\lambda 4643$ Å. de NII, que j'ai obtenu parfois comme impureté à la suite d'un mauvais vide, était de $31\,700$ gauss. L'écart normal $\Delta\nu$ mesuré dans l'échelle des nombres d'onde est $\Delta\nu = 4,7 \cdot 10^{-5} H = 1,47$ si H est exprimé en gauss, et la longueur d'onde en centimètres.

Pour la production du spectre, le soufre en poudre était chauffé dans les deux réservoirs S soudés aux tubes de Geissler. L'étincelle qui jaillissait entre les électrodes E, distantes de 2 m. environ, avait tendance à entraîner la vapeur de soufre dans le capillaire A. Cependant il était toujours assez délicat de réaliser dans la région utile du capillaire, une pression ni trop faible pour éviter l'absence des raies peu intenses ni surtout trop élevée, pour ne pas donner naissance à des raies très larges, et par suite, à des composants magnétiques parallèles et perpendiculaires confondues ou même

faisant tache, sans possibilité de mesures. Malgré toute précaution, les poses étant d'ailleurs longues, j'ai dû faire dans certaines régions violettes, plusieurs clichés pour en avoir un qui fût utilisable. Sur les clichés les composantes magnétiques ne sont, en général, pas complètement résolues, mais elles le sont assez pour reconnaître le type d'effet Zeeman auxquels elles appartiennent.

En dessous de λ 3 800 Å., j'ai essayé d'obtenir l'effet Zeeman de quelques raies de S, à l'aide du montage Eagle, et d'un tube en quartz fondu. Comme, dans cette région, on obtient facilement quelques bandes de S, et plus difficilement certaines raies faibles de S, je n'ai rien enregistré sur des plaques, qui fût mesurable. Un autre ennui était que, par suite de l'emploi d'un tube de quartz, les trous des pièces polaires P étaient plus grands, et leur écartement plus accentué, si bien que le champ était bien inférieur au précédent.

11. Résultats obtenus pour S II et S III. — Le résultat de toutes ces mesures est donné dans les tableaux suivants qui indiquent les rapports des écarts des composantes magnétiques à l'écart normal. Les chiffres, entre parenthèses, se rapportent aux composantes parallèles, et ceux qui ne sont pas entre crochets correspondent aux composantes perpendiculaires. Les composantes les plus intenses sont soulignées. En face de chaque raie identifiée se trouve sa classification.

TABLEAU V. — SYSTÈME DES QUADRUPLETS DE SII (27)

λ	Effet Zeeman		Identification
	calculé	observé	
5103,29	$\overline{(0,067)} \quad (0,20) \quad \overline{1,40} \quad 1,53 \quad 1,66$ 1,80	(0,09) 1,45 très faible	$P_{\frac{5}{2}} \quad P_{\frac{3}{2}}$
5032,42	(0,0) 1,60	" 1,57 très faible	$P_{\frac{5}{2}} \quad P_{\frac{3}{2}}$
5009,55	(0,467) $\overline{1,267} \quad 2,20$	(0,45) 1,28 très faible	$P_{\frac{3}{2}} \quad P_{\frac{1}{2}}$
4991,90	(0,0) 1,733	1,70 très faible	$P_{\frac{3}{2}} \quad P_{\frac{3}{2}}$
4925,32	(0,467) $\overline{1,267} \quad 2,20$	1,30 faible	$P_{\frac{1}{2}} \quad P_{\frac{3}{2}}$
4924,04	$\overline{(0,067)} \quad (0,20) \quad \overline{1,40} \quad 1,53 \quad 1,66$ 1,80	1,50 faible	$P_{\frac{3}{2}} \quad P_{\frac{5}{2}}$
4819,52	(0,467) $\overline{1,267} \quad 2,20$	1,30 très faible	$P_{\frac{1}{2}} \quad P_{\frac{3}{2}}$
4815,51	$\overline{(0,20)} \quad (0,60) \quad \overline{1,00} \quad 1,40 \quad 1,80 \quad 2,20$	(0,15) 1,00	$P_{\frac{5}{2}} \quad S_{\frac{3}{2}}$
4716,25	(0,133) $\overline{(0,40)} \quad 1,60 \quad \overline{1,867} \quad 2,13$	(0,40) 1,90	$P_{\frac{3}{2}} \quad S_{\frac{3}{2}}$
4656,78	(0,333) $\overline{1,667} \quad 2,333$	1,70	$P_{\frac{1}{2}} \quad S_{\frac{3}{2}}$
4486,63	(0,733) $\overline{0,467} \quad 1,933$	0,44	$D_{\frac{3}{2}} \quad P_{\frac{1}{2}}$
4483,48	$\overline{(0,18)} \quad (0,54) \quad \overline{0,83} \quad 1,19 \quad 1,55 \quad 1,91$	(0,17) 0,90	$D_{\frac{5}{2}} \quad P_{\frac{3}{2}}$
4463,66	$\overline{(0,09)} \quad (0,26) \quad (0,43) \quad \overline{1,00} \quad 1,17$ 1,34 1,51 1,69 1,80	$(\leq 0,11) \quad 1,14$	$D_{\frac{7}{2}} \quad P_{\frac{5}{2}}$
4456,50	(1,33) 1,33	1,21 très faible	$D_{\frac{1}{2}} \quad P_{\frac{1}{2}}$
4432,45	(0,27) $\overline{(0,80)} \quad 0,93 \quad \overline{1,47} \quad 2,00$	1,50 très faible	$D_{\frac{3}{2}} \quad P_{\frac{3}{2}}$
4391,94	$\overline{(0,11)} \quad (0,34) \quad \overline{(0,57)} \quad 1,03 \quad 1,26$ 1,49 1,71 1,94	(Sou) 1,70 faible	$D_{\frac{5}{2}} \quad P_{\frac{5}{2}}$

λ	Effet Zeeman		Identification
	calculé	observé	
4318,66	(0,11) (0,34) (0,57) 1,03 1,26 1,49 1,71 1,94	(0,50 ?) 1,40 diffus et faible	$P_{\frac{5}{2}}$ $D_{\frac{5}{2}}$
4394,44	0,09) (0,26) (0,43) 1,00 1,17 1,34 1,51 1,69 1,86	(0) 1,10 très faible	$P_{\frac{5}{2}}$ $D_{\frac{7}{2}}$
4282,65	(0,27) (0,80) 0,93 1,47 2,20	(0,90) 1,30 très difficile à mesurer car trop faible	$P_{\frac{3}{2}}$ $D_{\frac{3}{2}}$
4278,62	(1,33) 1,33	(1,36) 1,35 faible	$P_{\frac{1}{2}}$ $D_{\frac{1}{2}}$
4269,80	(0,73) 0,47 1,93	(0,77) 0,50 très faible	$P_{\frac{1}{2}}$ $D_{\frac{3}{2}}$
4267,86	(0,18) (0,54) 0,83 1,19 1,55 1,91	1,09	$P_{\frac{3}{2}}$ $D_{\frac{5}{2}}$
4217,21	(0,09) (0,29) (0,48) (0,67) (0,76) 0,95 1,14 1,33 1,52 1,71 1,90	(0,50) 1,47 très larges	$D_{\frac{7}{2}}$ $F_{\frac{7}{2}}$
4190,07	(0,07) (0,20) (0,33) 0,91 1,04 1,17 1,31 1,44 1,57	0,96 très larges	$D_{\frac{5}{2}}$ $F_{\frac{5}{2}}$
4168,45	(0,40) (1,20) 0,00 0,80 1,60	0,80 1,53 faible	$D_{\frac{3}{2}}$ $F_{\frac{3}{2}}$
4162,73	(0,05) (0,14) (0,24) 0,33) 1,00 1,10 1,19 1,29 1,38 1,48 1,57 1,67	1,12 large	$D_{\frac{7}{2}}$ $F_{\frac{9}{2}}$
4145,16	(0,09) (0,26) 0,77 0,94 1,11 1,29	0,90 large	$D_{\frac{3}{2}}$ $F_{\frac{5}{2}}$
4142,31	(0,20) 0,20 0,60	0,56 large	$D_{\frac{1}{2}}$ $F_{\frac{3}{2}}$
4050,14	(0,03) (0,09) (0,14) 1,28 1,34 1,40 1,45 1,51 1,57	1,60 diffus à l'intérieur	$D_{\frac{7}{2}}$ $D_{\frac{5}{2}}$
4028,80	(0,0) 1,43	1,48	$D_{\frac{7}{2}}$ $D_{\frac{7}{2}}$
4003,87	(0,09) (0,26) 1,11 1,28 1,45 1,63	1,50 très faible	$D_{\frac{5}{2}}$ $D_{\frac{3}{2}}$
3990,91	(0,0) 1,37	1,30 faible	$D_{\frac{5}{2}}$ $D_{\frac{5}{2}}$
3970,72	(0,60) 0,60 1,80	0,60 faible	$D_{\frac{3}{2}}$ $D_{\frac{1}{2}}$
3963,15	(0,0) 1,20	1,17 très faible	$D_{\frac{3}{2}}$ $D_{\frac{3}{2}}$
3947,06	(0,0) 1,0	0,90 très faible	$D_{\frac{1}{2}}$ $D_{\frac{1}{2}}$

λ	Effet Zeeman		Identification
	calculé	observé	
4032,80	$(\overline{0,20})$ $(0,60)$ $\overline{1,00}$ 1,40 1,80 1,20	1,20 faible	$S_{\frac{3}{2}}$ $P_{\frac{5}{2}}$
3998,77	$(0,13)$ $(\overline{0,40})$ 1,60 $\overline{1,87}$ 2,13	2,0 faible	$S_{\frac{3}{2}}$ $P_{\frac{3}{2}}$
3979,85	$(0,33)$ $\overline{1,67}$ 2,33	1,53 très faible	$S_{\frac{3}{2}}$ $P_{\frac{1}{2}}$
3892,61	$(0,00)$ 1,60	1,80 faible	$P_{\frac{5}{2}}$ $P_{\frac{3}{2}}$

TABLEAU VI. — SYSTÈME DES DOUBLETS DE SH

λ	Effet Zeeman		Identification
	calculé	mesuré	
4917,21	$(0,00)$ 0,067	0,70 faible	$P_{\frac{1}{2}}$ $P_{\frac{1}{2}}$
4885,61	$(0,33)$ 1,00 $\overline{1,667}$	1,70 très faible	$P_{\frac{1}{2}}$ $P_{\frac{3}{2}}$
4668,67	$(0,00)$ 1,20	1,14 faible	$D_{\frac{5}{2}}$ $D_{\frac{3}{2}}$
4648,22	$(0,00)$ 0,80	0,70 très faible	$D_{\frac{3}{2}}$ $D_{\frac{3}{2}}$
4552,44	$(0,07)$ 0,73 $\overline{0,87}$	0,91	$D_{\frac{3}{2}}$ $P_{\frac{1}{2}}$
4524,89	$(\overline{0,07})$ $(0,20)$ $\overline{1,00}$ 1,13 1,27 1,40	1,10 L'effet Zeeman de la raie 4524,10 faible, fait croire à une dissymétrie des composantes perpendiculaires de 4524,89	$D_{\frac{5}{2}}$ $P_{\frac{3}{2}}$
4431,14	$(\overline{0,07})$ $(0,20)$ $\overline{1,00}$ 1,13 1,27 1,40	1,10 très faible	$P_{\frac{3}{2}}$ $D_{\frac{5}{2}}$

λ	Effet Zeeman		Identification
	calculé	mesuré	
4230,98	(0,00) (1,10) $\overline{1,00}$ 1,21 1,42	0,90 faible	$D \frac{5}{2}$ $G \frac{7}{2}$
4164,98	(0,00) 0,857	0,80	$F \frac{5}{2}$ $F \frac{5}{2}$
4150,78	(0,07) (0,20) $\overline{1,00}$ 1,13 1,27 1,40	1,10 très faible	$D \frac{5}{2}$ $P \frac{3}{2}$
4007,77	(0,14) (0,43) (0,72) 0,43 0,72 1,00 1,29 1,57 1,86	1,53	$F \frac{7}{2}$ $F \frac{5}{2}$
3993,49	(0,00) 1,14	1,19	$F \frac{7}{2}$ $F \frac{7}{2}$
3931,88	(0,00) 0,857	1,00	$F \frac{5}{2}$ $F \frac{5}{2}$
3918,16	(0,14) (0,43) (0,72) 0,43 0,72 1,00 1,29 1,57 1,86	1,80 excessivement faible	$F \frac{5}{2}$ $F \frac{7}{2}$
3933,28	(0,03) (0,09) (0,14) $\overline{1,00}$ 1,03 1,11 1,17 1,23 1,29	(0) 1,08	$D \frac{5}{2}$ $F \frac{7}{2}$
3923,47	(0,03) (0,09) 0,77 0,83 0,89 0,95	0,90	$D \frac{3}{2}$ $F \frac{5}{2}$

TABLEAU VII. — SYSTÈME DES TRIPLETS DE SIII (21), (47)

λ	Effet Zeeman		Identification
	calculé	mesuré	
4478,44	(0,00) (0,17) (0,33) 1,00 1,17 1,33 1,50 1,67	1,56 faible	$D_2 D_3$
4139,86	(0,00) 0,66) 0,50 1,17 1,83	1,70 assez diffus et faible	$D_1 D_2$
4364,77	(0,00) 1,33	0,90 ? très diffus et faible	$D_3 D_3$
4354,58	(0,00) (0,17) (0,33) 1,00 1,17 1,33 1,50 1,67	1,50 faible	$D_2 D_3$

λ	Effet Zeeman		Identification
	calculé	mesuré	
4361,57	(0,33) (0,66) 0,83 1,17 1,50 1,83	1,07, et 1,48	P ₂ D ₂
4340,25	(1,00) 0,50 1,50	0,50 et 1,36	P ₁ D ₁
4332,69	(0,00) 0,50	(0) 0,58	P ₀ D ₁
4285,00	(0,00) (0,33) 0,83 1,17 1,50	1,07	P ₁ D ₂
4253,51	(0,00) (0,17) (0,33) 1,40 1,17 1,33 1,50 1,67	(0) 1,10	P ₂ D ₃
3985,95	(0,00) 0,50	0,50	D ₁ P ₀
3983,75	(0,00) (0,33) 0,83 1,17 1,50	1,00	D ₂ P ₁
3961,56	(1,00) 0,50 1,50	(0,88) 1,10 non séparées	D ₁ P ₁
3928,59	(0,00) (0,17) (0,33) 1,00 1,17 1,33 1,50 1,67	1,10	D ₃ P ₂
3860,69	(0,00) 1,50	1,40	P ₁ P ₀
3838,30	(0,00) 1,50	1,40	P ₂ P ₂
3831,81	(0,00) 1,50	1,43	P ₀ P ₁
3778,82	(0,00) 1,50	1,37 très faible	P ₁ P ₂

TABLEAU IX. — SYSTÈME DE QUINTUPLETS DE SIII

(identification proposée).

λ	Effet Zeemann		Identification proposée
	calculé	mesuré	
4178,89	(0,16) (0,33) (0,50) 1,17 1,33 1,50 1,67 1,83 2,00	(0,80) 1,63	P ₃ D ₃
4143,87	(0,00) 2,50	2 mais excessive- ment faible	P ₁ D ₀
4112,27	(0,33) (0,67) 1,16 1,50 1,83 2,17	1,7 mais excessive- ment faible	P ₂ D ₂
4111,52	(0,00) (0,16) (0,33) (0,50) 1,00 1,16 1,33	1,07	P ₃ D ₄
4127,50	(1,00) 1,50 2,50	(1,00) 1,76	P ₁ D ₁

λ	Effet Zeeman		Identification proposée
	calculé	mesuré	
4095,40	(0,00) (1,00) $\overline{0,50}$ 1,50 2,50	0,57	P ₁ D ₂
4064,40	(0,00) (0,33) (0,67) $\overline{0,83}$ 1,16 1,50 1,83 2,16	0,90	P ₂ D ₃
4119,17	(0,00) (0,33) (0,67) $\overline{1,00}$ 1,33 1,66 2,00 2,33	1,10	P ₃ S ₂

TABLEAU X. — EFFETS ZEEMAN DE RAIES NON CLASSÉES

λ	Effet Zeeman mesuré	Observations	λ	Effet Zeeman mesuré	Observations
4677,75	1,00	Mesure difficile	4118,93	(0,20) 1,45	Très faible
4649,17	1,16	Diffuse	4099,24	1,10	
4647,18	1,18	d.	4072,18	(0) 1,04	
4561,92	1,48		4069,89	0,90	
4549,54	1,10		3997,96	1,02	N ?
4504,21	1,18		3955,83	0,86	
4485,61	0,90		3919,05	0,99	
4478,44	1,56		3899,27	1,46	
4464,45	0,98		3847,20	0,86	³ P ³ P
4416,97	0,80	Oxygène ?	3842,32	1,04	
4366,91	1,56	O, ?	3794,65	0,40	
4259,21	0,93				
4174,07	1,19 à quelle				³ D ₂ ³ S ₁
4174,33	raie ?				

DEUXIÈME PARTIE

INTERPRÉTATION THÉORIQUE DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

CHAPITRE PREMIER

Le spectre de S III.

13. Configurations atomiques de S III, multiplets. — L'ion S IV n'a qu'un seul électron $3p$, et lorsqu'il capture un électron, il donne l'ion S III dont la configuration électronique normale est donnée dans le tableau XI. Les configurations atomiques de S III dérivent donc de celles de S IV qui peuvent être : dans son état normal : $(3s)^2 3p$ (c'est-à-dire 2 électrons $3s$ et un électron $3p$), ou dans l'état excité : $3s(3p)^2$ (c'est-à-dire un seul électron $3s$ et deux électrons $3p$). Nous aurons donc deux familles principales de configurations. Il y en a d'autres possibles mais elles ne sont pas observées actuellement.

14. Première famille de configurations, basée sur la structure électronique normal de l'ion S IV. — Chaque terme indiqué et déterminé d'après les règles de Hund est précédé des indications nécessaires à la connaissance de la position des électrons de valence et de l'électron émissif : $(3s)^2 3p$ indique que 2 électrons sont sur $3s$ et 1 sur $3p$, l'électron émissif étant sur l'une des trajectoires indiquée immédiatement avant le terme.

TABLEAU XI

Ion	Position des électrons : $n \geq 4$							Termes multiplicités 1 et 3																									
	Couches complètes				Couches incomplètes																												
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	ns np nd...																										
SIV normal	2	2	6	2	1			$(3s^2)3p^2P$																									
SIII	2	2	6	2	2 1 1 1 1	1	 1 1 1	<table><tr><td>3p</td><td>3P</td><td>3p</td><td>1S</td><td>4D</td></tr><tr><td>3d</td><td>$^3P^3D^3F$</td><td>3d</td><td>$^1P^1D^1F$</td><td></td></tr><tr><td>ns</td><td>3P</td><td>ns</td><td>1P</td><td></td></tr><tr><td>np</td><td>$^3S^3P^3D$</td><td>np</td><td>$^1S^1P^1D$</td><td></td></tr><tr><td>nd</td><td>$^3P^3D^3D$</td><td>nd</td><td>$^1P^1D^1F$</td><td></td></tr></table>	3p	3P	3p	1S	4D	3d	$^3P^3D^3F$	3d	$^1P^1D^1F$		ns	3P	ns	1P		np	$^3S^3P^3D$	np	$^1S^1P^1D$		nd	$^3P^3D^3D$	nd	$^1P^1D^1F$	
3p	3P	3p	1S	4D																													
3d	$^3P^3D^3F$	3d	$^1P^1D^1F$																														
ns	3P	ns	1P																														
np	$^3S^3P^3D$	np	$^1S^1P^1D$																														
nd	$^3P^3D^3D$	nd	$^1P^1D^1F$																														

Les termes triples et simples, précédents sont les plus intenses du spectre en général. Parmi ces termes, les plus importants sont ceux qui appartiennent aux trajectoires $3p$, $3d$, $4s$, $4p$ et $4d$, de l'électron émissif : ils forment les configurations fondamentales de S III. Les raies que j'ai classées dans la partie visible du spectre, comme celles qu'Ingram a identifiées dans la région de Schumann et qui correspondent aux transitions électroniques entre ces différentes termes triples et simples, sont toutes assez fortes.

15. Termes triples. — Les termes triples qui ont été attribués par Ingram aux passages de l'électron émissif de l'une des trajectoires $3d$, $4s$ ou $4p$ sur l'orbite $3p$, sont donnés dans le tableau XII, suivant. Les valeurs de ces termes ont été déduites par Ingram, de celles que j'avais obtenues à partir des raies classées par moi dans le spectre visible.

TABLEAU XII

(3s) ² (3p) ² ³ P — α				
	(3p) ² ³ P ₂	(3p) ² ³ P ₁	(3p) ² ³ P ₀	
i	2	2	0	α, terme qui reste à identifier
v	136011	535 136546	302 136348	
λ	735,24	732,36	730,74	

(3p) ² ³ P — 3p3d ³ D				
	(3p) ² ³ P ₂	(3p) ² ³ P ₁	(3p) ² ³ P ₀	
i	2			3p3d ³ D ₃
v	146910			
λ	680,69			
	57			3p3d ³ D ₂
i	2	2		
v	146853	539 147392		
λ	680,95	678,46		3p3d ³ D ₁
	118	140		
i	1	2	2	
v	146735	517 147252	306 147548	3p3d ³ D ₁
λ	681,50	679,11	677,75	

(3p) ² ³ P — 3p4d ³ D				
	(3p) ² ³ P ₂	(3p) ² ³ P ₁	(3p) ² ³ P ₀	
i	0			3p4d ³ D ₃
v	206092			
λ	485,22			
i	240	0		3p4d ³ D ₂
v	[]	540 206365		
λ		484,58		

(3p) ² 3P — 3p3d 3P					
	(3p) ² 3P ₂	(3p) ² 3P ₁	(3p) ² 3P ₀		
i		3			3p3d 3P ₂
v	540	142827			
λ		700,15			
		7			
i	masquées			2	3p3d 3P ₁
	par				
v	la raie 702	335	id.	302	143118
λ	de O III				698,73
i		20			3p3d 3P ₀
v		142798			
λ		700,29			
(3p) ² 3P — 3p4s 3P					
	(3p) ² 3P ₂	(3p) ² 3P ₁	(3p) ² 3P ₀		
i	1	2			3p4s 3P ₂
v	146312	541	146853		
λ	683,47		680,95		
	409		409		
i	0		1		3p4s 3P ₁
v	145911	535	[]	300	146736
λ	685,35				681,50
		40			
i		0			3p4s 3P ₀
v		146398			
λ		683,07			

Pour établir les multiplets et les valeurs énergétiques des termes correspondants utilisés par Ingram, j'ai commencé par chercher quelles devaient être à peu près les valeurs des différences des termes de S III qui résultaient des positions de l'électron émissif sur les trajectoires 4s et 4p. Ces différences donnent les régions du spectre où doivent se trouver les raies d'émission correspondante. Alors en remarquant que le noyau de S a une charge beaucoup plus grande que celle de O III, et que l'ion S III a un plus grand nombre de

couches saturées, j'ai admis, *a priori*, que les niveaux énergétiques des trajectoires de S III devaient être moins élevés que ceux de même rang de O III, tout en restant supérieurs à ceux de rang immédiatement supérieurs de ce même ion O III. A titre d'essai, j'ai posé :

$$4s^3P_2 \text{ de S III} = \frac{(3s^3P_2 + 4s^3P_2) \text{ de O III}}{2}$$

de même :

$$4p^3S_1 \text{ de S III} = \frac{(3p^3S_1 + 4p^3S_1) \text{ de O III}}{2}$$

$$4p^3P_2 \text{ de S III} = \frac{(3p^3P_2 + 4p^3P_2) \text{ de O III}}{2}$$

$$4p^3D_3 \text{ de S III} = \frac{(3p^3D_3 + 4p^3D_3) \text{ de O III}}{2}$$

Ceci me donnait les valeurs suivantes des termes $4s$ et $4p$.
Il restait donc à chercher les raies principales :

$$4s^3P_2 - 4p^3S_1 \text{ vers } \frac{1}{\lambda} = 24\,070,$$

$$4s^3P_2 - 4p^3P_2 \text{ vers } \frac{1}{\lambda} = 26\,798,$$

$$4s^3P_2 - 4p^3D_3 \text{ vers } \frac{1}{\lambda} = 21\,826.$$

Ces résultats déduits des valeurs des termes de O III données par A. Fowler, indiquent un déplacement vers le rouge des multiplets de S III par rapport à ceux correspondant de O III. En effet, ces derniers sont tels que :

$$3s^3P_2 - 3p^3S_1 = 29\,925, \quad 3s^3P_2 - 3p^3P_2 = 32\,809$$

et :

$$3s^3P_2 - 3p^3D_3 = 26\,589.$$

Or sur les clichés de S, il y avait des groupes de raies de S III dans la région $\frac{1}{\lambda} = 26\,798$, par exemple, que l'effet Zeeman conduisait à interpréter comme appartenant à un

multiplet ${}^3P - {}^3P$. La raie intense ${}^3P_2 - {}^3P_2$ avait une fréquence égale à 26 046. J'ai donc considéré qu'elle devait être la combinaison principale $4s {}^3P_2 - 4p {}^3P_2$. D'après cela les prévisions étaient en erreur de 26 798 — 26 046, soit 752. Il était naturel, dès lors, de chercher aussi dans les régions voisines de $\frac{1}{\lambda} = 21\,826$ et $\frac{1}{\lambda} = 24\,070$, les multiplets $4s {}^3P - 4p {}^3D$ et $4s {}^3P - 4p {}^3S$. L'effet Zeeman établit, en effet, qu'une raie $\frac{1}{\lambda} = 23\,503$ devait appartenir à un multiplet $P_2 - D_3$ et une autre raie $\frac{1}{\lambda} = 26\,890$ à un multiplet ${}^3P - {}^3S$. Les trois multiplets cherchés étaient ainsi identifiés, il restait à les compléter en adjoignant aux raies principales précédentes, qui étaient les plus intenses, les raies plus ou moins faibles qui appartenaient à ces multiplets, et permettaient de les construire de manière à retrouver les écarts communs $4s {}^3P_{01}$ et $4s {}^3P_{12}$. Partant de là, il était nécessaire d'utiliser ensuite les règles de sélection des combinaisons et les règles de l'intensité des raies résultant de ces combinaisons pour trouver les multiplets de raies correspondant aux trajectoires $4p$ et $4d$. L'effet Zeeman était moins utilisable car les composantes étaient plus faibles ou même elles avaient échappé à tout enregistrement possible, étant situées dans l'ultra-violet, pour la plupart. Puis il restait à déterminer les raies émises lorsque l'électron émissif tombait sur la trajectoire $3d$. Or il y avait lieu de penser que les niveaux énergétiques de l'orbite $3d$ sont très voisins de ceux de la trajectoire $4s$ comme cela se trouve dans le cas des alcalino-terreux. Il y avait donc à chercher dans le spectre de S III des multiplets ${}^3P^3S$, ${}^3P^3P$, ${}^3D^3D$ et ${}^3P^3D$ voisins de ceux que j'avais attribués déjà aux trajectoires $4s$ et $4p$. L'effet Zeeman m'a permis de reconnaître certains de ces multiplets et l'emploi des règles de sélection des combinaisons m'a conduit à identifier les autres.

L'ensemble des multiplets ainsi établis est donné dans les tableaux suivants, on verra que les termes $3d {}^3P$ et $3d {}^3D$ sont

très anormaux, en ce qui concerne leurs écarts; contrairement à ce que l'on pouvait attendre.

TABLEAU XIII

3p3d ³ P — 3p4p ³ P						
	3p3d ³ P ₂		3p3d ³ P ₁		3p3d ³ P ₀	
i	4		2			3p4p ³ P ₂
v	30068,10	7,7	30075,88			
λ	3324,83		3323,97			
	406,4		406,3			
i	3		3		3	3p4p ³ P ₁
v	29661,74	7,8	29669,5	20,4	29689,93	
λ	3370,38		3369,53		3367,18	
			154,2			
i			5			3p4p ³ P ₀
v			29515,34			
λ			3387,10			
3p3d ³ P — 3p4p ³ S						
	3p3d ³ P ₂		3p3d ³ P ₁		3p3d ³ P ₀	
i	4		3			3p4p ³ S ₁
v	30911,0	8,2	30919,8		[]	
λ	3234,17		3233,24			
3p3d ³ P — 3p4p ³ D						
	3p3d ³ P ₂		3p3d ³ P ₁		3p3d ³ P ₀	
i	2					3p4p ³ D ₃
v	27524					
λ	3631,98					
	581					
i	1		3			3p4p ³ D ₂
v	26943,31	7,5	26950,89			
λ	3710,44		3709,40			
	296		296,8			
i			1		2	3p4p ³ D ₁
v	[]	7	26654,07	19,5	26673,55	
λ			3750,84		3748,00	

3p4s 3P — 3p4p 3S							
	3p4s 3P ₂		3p4s 3P ₁		3p4s 3P ₀		
i	3		2		3		3p4p 3S ₁
v	26890,0	410,1	27300,11	40	27340		
λ	3717,80		3661,99		3656,61		
3p4s 3P — 3p4p 3P							
	3p4s 3P ₂		3p4s 3P ₁		3p4s 3P ₀		
i	3		1				3p4p 3P ₂
v	26045,84	409,9	26455,73				
λ	3838,30		3778,83				
	407,3		406,2				
i	1		2		1		3p4p 3P ₁
v	25638,59	410,9	26049,57	40,4	26089,96		
λ	3899,27		3837,75		3831,81		
			154,8				
i			2				3p4p 3P ₀
v			25894,78				
λ			3860,69				
3p4s 3P — 3p4p 3D							
	3p4s 3P ₂		3p4s 3P ₁		3p4s 3P ₀		
i	6						3p4p 3D ₃
v	23503,40						
λ	4253,51						
	582,4						
i	6		5				3p4p 3D ₂
v	22921,09	409,6	23330,68				
λ	4361,57		4285,00				
	296,9		297,4				
i	2		6		6		3p4p 3D ₁
v	22624,14	409,5	23033,69	40,1	23073,78		
λ	4418,22		4340,25		4332,69		

3p3d ³ D — 3p4p ³ S									
		3p3d ³ D ₃		3p3d ³ D ₂		3p3d ³ D ₁			
i		1		0				3p4p ³ S ₁	
v		26345,43		140,4		26485,80			
λ		3794,65				3774,61			
3p3d ³ D — 3p4p ³ P									
		3p3d ³ D ₃		3p3d ³ D ₂		3p3d ³ D ₁			
i		5		0				3p4p ³ P ₂	
v		25447,24		53,9		25501,11		140	
λ		3928,59		3920,29		[]			
				406,2		406			
i				4		3		3p4p ³ P ₁	
v				25094,91		140,5		25235,46	
λ				3983,75		3961,56			
						154,4			
i						4		3p4p ³ P ₀	
v						25081,05			
λ						3985,95			
3p3d ³ D — 3p4p ³ D									
		3p3d ³ D ₃		3p3d ³ D ₂		3p3d ³ D ₁			
i		4		5				3p4p ³ D ₃	
v		22904,29		53,5		22957,89			
λ		4364,77		4354,58					
		581,3		581,5					
i		1		1		3		3p4p ³ D ₂	
v		22322,96		53,4		22376,32		140,6	
λ		4478,44		4467,76		4439,86			
				296,6		297,1			
i				1		1		3p4p ³ D ₁	
v				22079,75		140,1		22219,81	
λ				4527,79		4499,23			

$3p^4p\ ^3P - 3p^4d\ ^3D$					
	$3p^4p\ ^3P_2$	$3p^4p\ ^3P_1$	$3p^4p\ ^3P_0$		
i	2			$3p^4d\ ^3D_3$	
v	33719,96				
λ	2964,74				
	240,3				
i	1	1		$3p^4d\ ^3D_2$	
v	33479,64	406,5	33886,13		
λ	2986,02		2950,20		
	134	133,3			
i		1	1	$3p^4d\ ^3D_1$	
v	[]	406	33752,85	155,1	33907,97
λ			2961,85		2948,30
$3p^4p\ ^3D - 3p^4d\ ^3D$					
	$3p^4p\ ^3D_3$	$3p^4p\ ^3D_2$	$3p^4p\ ^3D_1$		
i	4	1		$3p^4d\ ^3D_3$	
v	36264,43	582,7	36847,17		
λ	2756,71		2713,20		
	242	243			
i	3	3	0	$3p^4d\ ^3D_2$	
v	36022,16	582,3	36604,4	299,8	36904,29
λ	2775,25		2731,10		2708,91
		132,4	132,07		
i		2	2	$3p^4d\ ^3D_1$	
v		36472,00	300	36772,22	
λ		2741,01		2718,64	(voir relevé)

$3p4p\ ^3P - 3p5s\ ^3P$						
	$3p4p\ ^3P_2$		$3p4p\ ^3P_1$		$3p4p\ ^3P_0$	
i	4		1			$3p5s\ ^3P_2$
v	37506,68	405,1	37911,74			
λ	2665,40		2636,92			
	769,8		772,4			
i	2		2		2	$3p5s\ ^3P_1$
v	36736,81	402,5	37139,30	155,68	37294,98	
λ	2721,30		2691,76		2680,53	
			152,0			
i			2			$3p5s\ ^3P_0$
v			26987,30			
λ			2702,83			
Le terme $3p5s\ ^3P_{0,1}$ publié comme appartenant à $3p4d$, doit bien être affecté à $3p5s$ (28).						
$3p4p\ ^3D - 3p5s\ ^3P$						
	$3p4p\ ^3D_3$		$3p4p\ ^3D_2$		$3p4p\ ^3D_1$	
i	4		4		0	$3p5s\ ^3P_2$
v	40048,65	582,0	40630,67	296,1	40926,70	
λ	2496,21		2460,45		2442,65	
			772,5		771,1	
i			3		3	$3p5s\ ^3P_1$
v			39858,1	297,5	40155,60	
λ			2508,15		2489,56	
					152,2	
i					3	$3p5s\ ^3P_0$
v					40003,45	
λ					2499,03	
$3p4p\ ^3S - 3p5s\ ^3P$						
	$3p5s\ ^3P_2$		$3p5s\ ^3P_1$		$3p5s\ ^3P_0$	
i	2		3		1	$3p4p\ ^3S_1$
v	36664,33	774,7	35839,63	153,5	35736,19	
λ	2726,64		2785,50		2797,46	

$3p4p\ ^3P - 3p4d\ ^3P$				
	$3p4p\ ^3P_2$	$3p4p\ ^3P_1$	$3p4p\ ^3P_0$	
i v λ	3 36772 2718,64	(voir relevé)	multiplet incomplet, qui devrait être inversé	$3p4d\ ^3P_2$
$3p4p\ ^3D - 3p4d\ ^3P$				
	$3p4p\ ^3D_3$	$3p4p\ ^3D_2$	$3p4p\ ^3D_1$	
i v λ	3 39314 2542,83	585 39899 2505,57	2 []	$3p4d\ ^3P_2$
	multiplet incomplet qui devrait être inversé			

Aucune raie $3p4p\ ^3S_1 - 3p4d\ ^3P_2$ n'est observée; à signaler de plus deux raies :

$$2\ 688,40 = 3p4p\ ^3P_1 - x \quad \text{et} \quad 2\ 505,33 = 3p4p\ ^3D_2 - x$$

ce qui indiquerait que le terme x est un terme P ou D de nombre quantique j égal à 1 ou 2. D'autre part, parmi les raies contenues dans le tableau précédent, il en est une, savoir la raie 2 665,40 qui a été attribuée à S V par Bowen (20). D'après lui, elle figure avec l'intensité 1 dans un multiplet SP dont les deux autres raies, d'intensités respectives 2 et 4, ont pour longueurs d'onde λ 2 669,05 et λ 2 639,11. Je l'ai attribuée à S III et l'ai classée. Elle a, en effet, la fréquence et l'intensité 4 qui conviennent pour être la raie $4p\ ^3P_2 - 5s\ ^3P_2$. De plus, les deux autres raies figurent sur mes clichés avec des intensités moindres, savoir 3 et 1.

Parmi les termes triples qui restent à déterminer, l'un d'eux $3p4d\ ^3F$ se déduit des deux multiplets suivants publiés récemment par Ingram (28). On y retrouve d'ailleurs les différences de termes antérieurement établis, et la valeur de 3F est déduite de celles des autres termes établis par moi.

TABLEAU XIV

$3p4p\ ^3D - 3p1d\ ^3F$					
	$3p4p\ ^3D_3$	$3p4p\ ^3D_2$	$3p4p\ ^3D_1$		
i	5				$3p1d\ ^3F_4$
ν	34911,71				
λ	2863,53				
	490				
i	6	4			$3p1d\ ^3F_3$
ν	34421,5	582,0	35003,50		
λ	2904,31		2856,02		
		491,7			
i		0	2		$3p1d\ ^3F_2$
ν	[]	582	34511,83	296,9	34808,75
λ			2896,71		2872,00
$3p4p\ ^3P - 3p1d\ ^3F$					
	$3p4p\ ^3P_2$	$3p4p\ ^3P_1$	$3p4p\ ^3P_0$		
i	3				$3p1d\ ^3F_4$
ν	31878,6				$3p1d\ ^3F_3$
λ	3136,00				
	492				
i	3				$3p1d\ ^3F_2$
ν	31386,5	[]			
λ	3185,16				

Les valeurs de tous les termes précédents se déduisent, par les combinaisons publiées, de celles des termes $3p4s\ ^3P_2$ et $3p5s\ ^3P_2$ calculés à partir d'une formule simple de Rydberg. En effet, tenant compte des petites variations de R, constante de Rydberg avec le nombre atomique :

$$R = 109\,677,7 \frac{1\,846}{1\,845 + \frac{1}{16}} = 109\,734 \quad \left(\text{si } \frac{M}{m} = 1\,845 \right)$$

les valeurs précédentes se déduisent de la formule :

$$\nu = \frac{9R}{\left[m - 1,2828 - \frac{0,074}{m} \right]^2} \quad \text{pour } m = 4, 5, \dots$$

On peut donc établir le graphique représentatif des valeurs énergétiques des différents états reconnus de l'ion S III (tableau XV). On voit que le terme $(3p)^2\ ^3P$ permet de calculer le potentiel d'ionisation de S III que l'on trouve être égal à 34,9 volts environ; car il faut remarquer que les termes simples $(3p)^2\ ^1D$ et $(3p)^2\ ^1S$ ne sont pas encore établis et qu'ils peuvent être de valeurs supérieures à celle de $(3p)^2\ ^3P$, ce qui serait cependant contraire aux règles de Hund.

16. Termes simples. — Le système des singulets de cette première famille des structures électroniques de S III n'est pas établi complètement. En effet, parmi les raies les plus intenses de la région ultra-violette, qui correspondraient aux sauts de l'électron émissif entre les trajectoires les plus profondes, je n'ai pu identifier qu'une seule raie; elle est émise lorsque l'électron passe de la trajectoire $4d$ à la trajectoire $4p$, savoir $4p\ ^1D_2 - 4d\ ^1F_3 = 28\ 584,52$. La raie simple correspondante de O III est située un peu plus dans l'ultra-violet, de telle manière que $3p\ ^1D_2 - 3d\ ^1F_3 = 33\ 504,8$. On constaterait également que celle de N II est plus dans le rouge que celles de S III et O III. Les valeurs des termes $3p\ ^1D$ et $3d\ ^1F$ ne sont que relatives, aucune intercombinaison n'étant établie entre termes triples et simples.

17. Tableau des valeurs des termes triples et simples et remarques. — Si on considère les valeurs, en fréquence, des termes triples $3p3d\ ^3P^3D$, on voit qu'elles sont très voisines de celles du terme triple $3p4s\ ^3P$. De plus, les écarts de ces termes $3p3d\ ^3P^3D$ sont tout à fait irréguliers : les intervalles $\Delta P_{2,1}$ et $\Delta D_{3,2}$ sont respectivement plus petits que $\Delta P_{1,0}$ et $\Delta D_{2,1}$

$$\left[\frac{\Delta P_{2,1}}{\Delta P_{1,0}} = \frac{7,8}{20,2} = 0,38 \text{ au lieu de } 2 \text{ et } \frac{\Delta D_{3,2}}{\Delta D_{2,1}} = \frac{53,4}{140,7} = 0,38 \right]$$

également, au lieu de $\frac{3}{2}$ d'après la règle des intervalles de Landé]. De même, on remarque que les écarts du terme $3p4s^3P$ sont beaucoup plus faibles que ceux que l'on pouvait attendre ; en effet, on devrait avoir normalement presque le double de ce que l'on observe réellement. Cela dérive du fait que les niveaux de la trajectoire $4s$ s'intercalent entre ceux de l'orbite $3d$. De plus, le rapport $\frac{\Delta P_{0,1}}{\Delta P_{1,2}} = \frac{40,4}{409,4}$ est également tout à fait irrégulier. Cette anomalie se retrouve dans le rapport des intervalles du terme correspondant $\frac{\Delta P_{0,1}}{\Delta P_{1,2}} = \frac{31,6}{136,36}$ de $2p3s^3P$ de N II. Nous verrons, dans la dernière partie, comment on peut calculer les intervalles de O III à partir de ceux de N II, pour déterminer ensuite une valeur globale de certains intervalles de S III. A remarquer également que le terme $3d^3P$ qui tend pour $n = \infty$ vers $3p^3P$ de l'ion S IV, n'est pas inversé, comme on aurait pu s'y attendre d'après une règle de Hund vérifiée sur les spectres de N II et O III. D'après cette règle, le nombre quantique de l'électron émissif $3d$ étant supérieur au nombre quantique L du multiplet 3P , ce dernier devrait être inversé. D'autre part, l'ordre des valeurs des multiplets $3d^3P$ et 3D n'est pas non plus celui indiqué par la théorie de Hund ; ce devrait être le multiplet 3D de plus grand nombre quantique qui devrait être le plus profond. Du fait de l'existence de la sous-couche complète $3s$ dans S III, les résultats prévus d'après la théorie de Hund se trouvent inversés pour la trajectoire $3d$, alors que cette théorie se vérifie très bien en ce qui concerne les valeurs respectives des multiplets $4d^3P$, 3D et 3F .

18. Application des règles de Landé aux intervalles des termes. — Ces remarques essentielles sur la structure générale de certains termes et les écarts de ces termes étant faites, on peut rassembler dans le tableau suivant les résul-

TABLEAU XVI

Terme	Rapport calculé (règle de Landé)	$n = 4$			$n = 3$		
		Rapports observés			Rapports observés		
		SI	PI	III	OIII	NII	
$(n-1)ps^3P$	$\frac{\Delta v_{2,1}}{\Delta v_{1,0}} = \frac{2}{1} = 2$	$\frac{409,4}{40,4} = \frac{2}{0,197} = 10,13$	$\frac{380,7}{246,4} = \frac{2}{1,29} = 1,54$		$\frac{257,1}{118,4} = \frac{2}{0,92} = 2,17$	$\frac{136,4}{31,6} = \frac{2}{0,46} = 4,31$	
	$\frac{\Delta v_{2,4}}{\Delta v_{1,0}} = \frac{2}{1} = 2$	$\frac{771,6}{152,7} = \frac{2}{0,4} = 5,05$	$\frac{435,5}{114,3} = \frac{2}{0,51} = 4,00$		$\frac{258}{115} = \frac{2}{0,90} = 2,24$	$\frac{419,29}{51,79} = \frac{2}{0,87} = 2,30$	
$(n-1)p^3P$	$\frac{\Delta v_{2,1}}{\Delta v_{1,0}} = \frac{2}{1} = 2$	$\frac{535}{300} = \frac{2}{1,42} = 1,78$	$\frac{304,6}{165,3} = \frac{2}{1,08} = 1,84$		$\frac{193}{116} = \frac{2}{1,20} = 1,66$	$\frac{84}{50} = \frac{2}{1,19} = 1,68$	
	$\frac{\Delta v_{2,4}}{\Delta v_{1,0}} = \frac{2}{1} = 2$	$\frac{405,9}{154,5} = \frac{2}{1,31} = 0,76$	$\frac{247,3}{78,1} = \frac{2}{0,64} = 3,16$		$\frac{130,5}{82,1} = \frac{2}{1,96} = 1,59$	$\frac{58,37}{33,25} = \frac{2}{1,21} = 1,65$	
np^3D	$\frac{\Delta v_{3,2}}{\Delta v_{2,1}} = \frac{3}{2} = 1,5$	$\frac{581,7}{297,0} = \frac{3}{1,53} = 1,96$	$\frac{328,7}{173,5} = \frac{3}{1,60} = 1,90$		$\frac{220,17}{136,23} = \frac{3}{1,86} = 1,61$	$\frac{98,19}{60,78} = \frac{3}{1,81} = 1,58$	
nd^3P	$\frac{\Delta v_{2,1}}{\Delta v_{1,0}} = \frac{2}{1} = 2$	$\frac{7,82}{20,2} = \frac{2}{5,2} = 0,38$	$\frac{48,4}{10,8} = \frac{2}{0,44} = 4,5$		$\frac{-104,0}{-61,3} = \frac{2}{1,08} = 1,7$	$\frac{-51,8}{-28,0} = \frac{2}{1,08} = 1,7$	
	$\frac{\Delta v_{3,2}}{\Delta v_{2,1}} = \frac{3}{2} = 1,5$	$\frac{53,4}{140,8} = \frac{3}{7,9} = 0,38$	$\frac{34,8}{79,8} = \frac{3}{2,7} = 1,50$		$\frac{73,80}{48,80} = \frac{3}{1,98} = 1,50$	$\frac{30,34}{24,04} = \frac{3}{2,38} = 1,42$	

TABLEAU XVII

Ion	Couches incomplètes ($n > 3$)				Termes multiplicités ≤ 5			
	3s	3p	3d	ns	np...	$3s(3p)^2$	$4p$	$3s(3p)^2$
SIV. excité	1	2						
SIII	1	3				$3p\ ^1S$	$3s\ ^3S$	$3s(3p)^2\ ^2S$
	1	2	1			$3d\ ^3P, ^3D, ^3F$	$3s\ ^3P$	$3s(3p)^2\ ^3P$
	1	2		1		$ns\ ^5P$	$3s\ ^3D, ^3F$	$3s(3p)^2\ ^3D$
	1	2			1	$np\ ^3S, ^3P, ^3D, ^3F$	$3s\ ^3P, ^3D$	$3s(3p)^2\ ^3S$

tats généraux donnés par la règle de Landé et par l'observation, pour S III et pour N II (6) (7), O III (10) (8) et P II (11).

Aucun multiplet de S III ne suit la règle des intervalles de Landé, laquelle se trouve mieux vérifiée par les multiplets de O III et N II, mis à part le terme $(n-1)p^3P$. Il y a cependant un parallélisme intéressant à noter entre les rapports des écarts correspondants de S III et P II, pour les termes $(n+1)s^3P$, $(n-1)p^3P$, et np^3D .

19. Deuxième famille de configurations atomiques de S III basée sur un état excité de l'ion S VI. — Les termes que l'on doit trouver, d'après la théorie de Hund sont les suivants : (tableau XVII).

20. Termes quintuples. — Les plus importantes combinaisons résultant des structures électroniques du tableau précédent appartiennent au système des quintuplets ; mais tandis qu'ils sont actuellement établis, presque complètement pour N II (46) et O III (8), rien n'est encore trouvé pour P II. Et ceux que je présente pour S III, ne sont pas identifiés avec certitude, car l'effet Zeeman des raies relevées dans le champ, n'est pas très satisfaisant (tableau IX). De plus je n'ai pu achever le cycle des combinaisons possibles des termes quintuples. Ce qui me porte pourtant à considérer l'identification proposée comme valable, c'est comme on le verra, que l'ensemble des écarts du terme 5D , se trouve en bon accord avec ce que l'on peut attendre. Par contre le terme 5P a des écarts vraiment surprenants : ils paraissent trop grands, alors que le terme correspondant 3P de S III a des écarts qui paraissent trop petits (40 et 409). D'autre part, la position des quintuplets dans le spectre est convenable : ils sont situés plus loin vers les grandes longueurs d'onde que les quintuplets correspondants de O III, mais ils le sont moins que ceux de N II, comme on doit s'y attendre.

TABLEAU XVIII

$3s(3p)^2 4s \ ^5P - 3s(3p)^2 4p \ ^5D$						
	$3s(3p)^2 4s \ ^5P_3$	$3s(3p)^2 4s \ ^5P_2$	$3s(3p)^2 4s \ ^5P_1$			
i	4					$3s(3p)^2 4p \ ^5D_4$
v	24315,07					
λ	4111,52					
	392					
i	2	3				$3s(3p)^2 4p \ ^5D_3$
v	23923,08	673,87	24596,95			
λ	4178,89		4064,40			
	286	286,3				
i		1	2			$3s(3p)^2 4p \ ^5D_2$
v	[]	674	24310,62	100,15	24410,77	
λ			4112,27		4095,40	
		190			189,8	
i			1			$3s(3p)^2 4p \ ^5D_1$
v			24220,9			
λ		[]	100		4127,50	
			95			
i			0			$3s(3p)^2 4p \ ^5D_0$
v			24125,24			
λ			4143,87			
$3s(3p)^2 4s \ ^5P - 3s(3p)^2 4p \ ^5S$						
	$3s(3p)^2 4s \ ^5P_3$	$3s(3p)^2 4s \ ^5P_2$	$3s(3p)^2 4s \ ^5P_1$			
i	2					$3s(3p)^2 4p \ ^5S_2$
v	24269,90	[]		[]		
λ	4119,17					

En général, les valeurs des termes quintuples sont supérieures à celles des autres termes multiples dérivant de la même structure électronique de l'ion excité S IV, si bien, qu'aucune différence de termes fondamentaux n'étant obtenue pour ces deux familles, j'attribuerai au terme $3s(3p)^2 4s \ ^5P_3$ la valeur 60.000. Les valeurs des autres termes quintuples sont données ci-dessous :

TABEAU XIX

DONNANT LES VALEURS RELATIVES DES TERMES QUINTUPLES PROPOSÉS, DE SIII										SIV		
3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	4P _{1/2}	4P _{3/2}	4P _{5/2}		
			⁵ S ₂ 35730,1									
			P ₁									
			P ₂									
			P ₃									
		⁵ P ₁ 60774										
	100,15	⁵ P ₂ 60673,9										
	673,87	⁵ P ₃ 60000										
			⁵ D ₀ 36648,8									
		95	⁵ D ₁ 36553,1									
		189,8	⁵ D ₂ 36363,3									
		286,3	⁵ D ₃ 36076,9									
		392	⁵ D ₄ 35684,93									

TABLEAU XX

Terme	Rapports calculés	Rapports observés		
		SIH	OIII	NII
$(3p)^2 4s \ ^5P$	$\frac{\Delta v_{3,2}}{\Delta v_{2,1}} = \frac{3}{2} = 1,5$	$\frac{673,9}{100} = \frac{3}{0,45} = 6,74$	$\frac{161,46}{124,47} = \frac{3,00}{2,32} = 1,29$	$\frac{70}{56} = \frac{3}{2,4} = 1,25$
$(3p)^2 4p \ ^5D$	$\Delta_{4,3} : \Delta v_{3,2} : \Delta v_{2,1} : \Delta v_{1,0} =$ $4 : 3 : 2 : 1$	$392 : 286 : 190 : 95 =$ $4,1 : 3 : 2 : 1$	$127 : 100 : 68 : 34 =$ $3,79 : 2,98 : 2,04 : 1,04$	$53 : 43 : 29 : 15 =$ $3,6 : 2,86 : 1,93 : 1$

TABLEAU XXI

$(3s)^2(3p)^2\ ^3P - 3s(3p)^23p\ ^3S$						
	$(3s)^2(3p)^2\ ^3P_2$		$(3s)^2(3p)^2\ ^3P_1$		$(3s)^2(3p)^2\ ^3P_0$	
i	3		3		3	$3s(3p)^23p\ ^3S_1$
ν	137233	534	137767	300	138067	
λ	728,69		725,86		724,29	
$(3s)^2(3p)^2\ ^3P - 3s(3p)^23p\ ^3P$						
	$(3s)^2(3p)^2\ ^3P_2$		$(3s)^2(3p)^2\ ^3P_1$		$(3s)^2(3p)^2\ ^3P_0$	
i	2		1			$3s(3p)^23p\ ^3P_2$
ν	97912,7	536	98448,1			
λ	1021,32		1015,76			
	20,9		24,8			
i	1		2		3	$3s(3p)^23p\ ^3P_1$
ν	97933,6	539	98472,9	294	98766,7	
λ	1021,10		1015,51		1012,49	
i						$3s(3p)^23p\ ^3P_0$
ν			id.			
λ						
$(3s)^2(3p)^2\ ^3P - 3s(3p)^23p\ ^3D$						
	$(3s)^2(3p)^2\ ^3P_2$		$(3s)^2(3p)^2\ ^3P_1$		$(3s)^2(3p)^2\ ^3P_0$	
i	4					$3s(3p)^23p\ ^3D_3$
ν	83266,2					
λ	1200,97					
	51,3					
i	2		4			$3s(3p)^23p\ ^3D_2$
ν	83214,9	536	83750,9			
λ	1201,71		1194,02			
	27,2		26,9			
i	0		3		2	$3s(3p)^23p\ ^3D_1$
ν	83187,7	537	83724,0	297	84021,8	
λ	1202,10		1194,40		1190,17	

On en tire :

$$(3s)(3p)^23p\ ^3S_1 = 144686$$

$$(3s)(3p)^23p\ ^3P_2 = 184003$$

— 19

$$(3s)(3p)^23p\ ^3P_1 = 183984$$

— 6

$$(3s)(3p)^23p\ ^3P_0 = 183978$$

$$3s(3p)^23p\ ^3D_3 = 198650$$

51

$$3s(3p)^23p\ ^3D_2 = 198701$$

28

$$3s(3p)^23p\ ^3D_1 = 198729$$

La valeur du terme 5S est bien inférieure à celle du terme 5D . L'écart des termes 3P et 5D n'est pas très conforme à la règle des intervalles de Landé, comme on le voit ci-dessous (tableau XX) :

La somme des écarts des termes du multiplet 5D est légèrement supérieure à celle des écarts des termes du multiplet 3D de S III dérivant de S IV non excité. Ceci montre, que la position de l'électron $3s$ de S IV non excité, ne fait pas varier sensiblement les différences totales d'énergie des termes produits par l'électron émissif, lorsque ce premier électron $3s$ se fixe sur $3p$ comme cela a lieu pour l'ion S IV excité partiellement. Cette même remarque est faite sur les résultats obtenus pour les quintuplets de O III, N II.

21. Termes triples. — Ingram (28) a relevé dans l'ultra-violet de Schuman, un ensemble de raies qu'il attribue à des combinaisons entre les termes fondamentaux dérivant de S IV normal et partiellement excité. Ainsi les multiplets suivants donnent les valeurs des termes $3s(3p)^23p^3S$, $3s(3p)^23p^3P$ et $3s(3p)^23p^3D$ déduites de celles des termes triples de la première famille (tableau XXI).

Les valeurs respectives de ces termes sont normales, et les écarts de 3P et les 3D sont également satisfaisants. Comme les valeurs de ces deux multiplets sont reliées à celles de la première configuration, on s'attend à trouver d'autres triplets obtenus dès lors par simple soustraction de $3s(3p)^23p^3P$ et 3D des termes $(3s)^2(3p)4p^3D$, 3P , 3S . En effet, les raies correspondantes ont été observées par Ingram, vers les très courtes longueurs d'onde.

TABLEAU XXII

$3s(3p)^2 3p^3 P - (3s)^2(3p)4p^3 D$				
	$3s(3p)^2 3p^3 P_2$	$3s(3p)^2 3p^3 P_1$	$3s(3p)^2 3p^3 P_0$	
i	0			$(3s)^2(3p)4p^3 D_3$
ν	71907,7			
λ	1390,67			
$3s(3p)^2 3p^3 P - (3s)^2(3p)4p^3 P$				
	$3s(3p)^2 3p^3 P_2$	$3s(3p)^2 3p^3 P_1$	$3s(3p)^2 3p^3 P_0$	
i	0	0		3
ν	74446,3	15,6	74430,7	$(3s)^2(3p)4p^3 P_2$
λ	1343,25		1343,53	
$3s(3p)^2 3p^3 P - (3s)^2(3p)4p^3 S$				
	$3s(3p)^2 3p^3 P_2$	$3s(3p)^2 3p^3 P_1$	$3s(3p)^2 3p^3 P_0$	
i	0	0		$(3s)^2(3p)4p^3 S_1$
ν	75294,5	21	75271,5	
λ	1328,12		1328,52	
$3s(3p)^2 3p^3 D - (3s)^2(3p)4p^3 D$				
	$3s(3p)^2 3p^3 D_3$	$3s(3p)^2 3p^3 D_2$	$3s(3p)^2 3p^3 D_1$	
i	2			$(3s)^2(3p)4p^3 D_3$
ν	86554,8	[]		
λ	1155,34			
i		1		$(3s)^2(3p)4p^3 D_2$
ν	[]	86020,0	[]	
λ		1162,52		
i			0	$(3s)^2(3p)4p^3 D_1$
ν		[]	85753,9	
λ			1166,13	

$3s(3p)^2 3p \ ^3D - (3s)^2(3p)4p \ ^3P$				
	$3s(3p)^2 3p \ ^3D_3$	$3s(3p)^2 3p \ ^3D_2$	$3s(3p)^2 3p \ ^3D_1$	
i	2			$(3s)^2(3p)4p \ ^3P_2$
ν	89093,2	[]	[]	
λ	1122,42			
i		1	0	$(3s)^2(3p)4p \ ^3P_1$
ν		88743,1	29 88772,1	
λ		1126,85	1126,48	

22. Présence de raies du soufre deux fois ionisé (S III) dans certaines étoiles. — La présence du soufre dans certaines étoiles est reconnue. En effet N. Lockyer (12) indique que la raie λ 4 285 observée dans le spectre de γ Orion de la classe B_2 et dans celui de ϵ Orion de la classe B_0 est émise par S, ainsi que la raie λ 4 253 qui est présente dans les mêmes spectres mais qui est attribuée à O par Zunt (12). Or ces deux raies sont classées par moi comme étant les plus intenses du même multiplet fondamental $4s \ ^3P - 4p \ ^3D$ de S III. L'attribution de Lockyer est exacte, et on constate que le degré élevé d'ionisation de S est bien en rapport avec la température élevée des étoiles des classes B_0 et B_2 (20 à 23 000°).

CHAPITRE II

Le spectre de S II.

23. Configurations atomiques de S II, multiplets. — Lorsque l'ion S III capture un électron, il donne l'ion S II. Les configurations atomiques de l'ion S II dérivent donc de celles de S III qui peut être dans son état normal $(3s)^2(3p)^2$ ou dans l'état excité $3s(3p)^3$. D'après cela on peut avoir pour S II deux familles principales, la plus importante étant naturellement celle qui donne l'ion S III normal. C'est cette famille que nous considérons tout d'abord.

24. Première famille de configurations électroniques de S II.

— Les termes prévus par la théorie de Hund sont les suivants (tableau XXIV) :

On s'attend donc à ce que les multiplets de raies les plus intenses de S II appartiennent surtout au couple de systèmes de quadruplets et de doublets qui dérivent tous du même terme triple $(3s)^2(3p)^2\ ^3P$. Viennent ensuite ceux qui correspondent aux états métastables 1D et 1S de S III.

25. Termes quadruples. — On peut essayer de situer approximativement la position des quadruplets dans le spectre, de la manière suivante. On peut admettre que les écarts entre les valeurs des termes fondamentaux de S III et celles des mêmes termes de O III, sont à peu près égaux aux $\frac{9}{4}$ des écarts des termes correspondants de S II et O II ; car dans le calcul des termes de O III et S III la constante R de Rydberg est multipliée par 9 tandis que dans la détermination des termes de O II et S II, cette constante R n'est multipliée que par 4. J'ai ainsi obtenu pour les termes fondamentaux $4s$ et

TABLEAU XXIV

Ion	Position des électrons sur les couches incomplètes				Termes multiplicités 4 et 2			
	$n \geq 4$							
	3s	3p	3d	ns np nd				
SIH	2	2			$(3s)^2(3p)^2$	3P	$(3s)^2(3p)^2$ 1D	$(3s)^2(3p)^2$ 1S
SIH	2 3	2 2	2 2	1	3p 4S ns 4P np 4S 4P 4D nd 4P 4D 4F 3d 4P 4D 4F	3P 3S 3P 3D 3P 3D 3F 3P 3D 3F	3p 3D ns 3D np 3P 3D 3F nd 3S 3P 3D 3F 3G 3d 3S 3P 3D 3F 3G	3p 3P ns 3S np 3P nd 3D 3d 3D (3° système)

$4p$ de S II, des valeurs $\frac{1}{\lambda}$ telles que les raies les plus intenses à identifier soient :

$$4s^4P_{\frac{5}{2}} - 4p^4S_{\frac{3}{2}} = \frac{1}{\lambda} = 25\,311$$

$$4s^4P_{\frac{5}{2}} - 4p^4P_{\frac{3}{2}} = \frac{1}{\lambda} = 19\,977$$

$$4s^4P_{\frac{5}{2}} - 4p^4D_{\frac{7}{2}} = \frac{1}{\lambda} = 20\,132$$

Ces valeurs correspondent, à très peu près, à celles que donne la loi des doublets irréguliers (16) qui s'exprime par la relation $\sqrt{\frac{v}{R}} = \frac{z-s}{n}$. En partant, par exemple, des valeurs des termes $4s^4P$ et $4p^4D$, $4P$ $4S$ de P II établis par Bowen, on calcule les valeurs de s , constante d'écran, Z représentant le nombre atomique de P. On passe aux valeurs des termes correspondants de S II en faisant Z égal à 16 ; puis on fait la différence des valeurs obtenues. Elles coïncident avec celles calculées à 1 000 unités en fréquences environ. Or sur les clichés de S, il y avait des raies de S II dans la région $\frac{1}{\lambda} = 20\,000$ que l'effet Zeeman conduisait à interpréter comme appartenant à un multiplet $4P^4P$. La raie intense $4P_{\frac{5}{2}} - 4P_{\frac{3}{2}}$ avait une longueur d'onde telle que $\frac{1}{\lambda} = 19\,866$. Il n'y avait aucun doute qu'elle fût $4s^4P_{\frac{5}{2}} - 4p^4P_{\frac{3}{2}}$ que j'attendais avec une fréquence égale à 19 977. Le multiplet correspondant était construit sur des écarts convenables par rapport aux multiplets correspondants de O II. Cherchant ensuite dans le voisinage, j'ai reconnu les raies $4s^4P_{\frac{5}{2}} - 4p^4D_{\frac{7}{2}}$ à $\frac{1}{\lambda} = 18\,331$ au lieu de 20 132, et $4s^4P_{\frac{5}{2}} - 4p^4S_{\frac{3}{2}}$ à $\frac{1}{\lambda} = 20\,760$ au lieu de 25 311. Les multiplets correspondants étaient établis complètement par l'application des règles de sélection des combinaisons et les

règles d'intensité des raies. D'autre part, à l'appui des classifications précédentes, j'ai utilisé l'identification faite par Lockyer (1907) (12), de certaines raies de S II dans les spectres de certaines étoiles, notamment dans Rigel de la classe B₃. Ces raies stellaires doivent correspondre, en effet, à des sauts de l'électron entre trajectoires fondamentales telles $4s$ et $4p$. Or parmi elles figurent justement les raies $\frac{1}{\lambda} = 19\,866$ et $18\,331$.

Les termes quadruples 4S , 4P , 4D , dérivant de la position de l'électron sur la trajectoire $4p$ se trouvant établis, ainsi que le terme 4P dérivant de $4s$, j'ai réussi à identifier l'ensemble des quadruplets dérivant des trajectoires $4p$, $4d$ et $5s$, par l'emploi des règles de sélection et de combinaisons. Voici l'ensemble des quadruplets établis.

TABLEAU XXV

$(3s)^2(3p)^24s\ ^4P - (3s)^2(3p)^24p\ ^4S$					
	$(3s)^2(3p)^24s\ ^4P_{\frac{5}{2}}$	$(3s)^2(3p)^24s\ ^4P_{\frac{3}{2}}$	$(3s)^2(3p)^24s\ ^4P_{\frac{1}{2}}$		
i	5	4	3		$(3s)^2(3p)^24p\ ^4S_{\frac{3}{2}}$
v	20760,06	437,37	21197,37	270,7	21468,07
λ	4815,51		4716,25		4656,78
$(3s)^2(3p)^24s\ ^4P - (3s)^2(3p)^24p\ ^4P$					
	$(3s)^2(3p)^24s\ ^4P_{\frac{5}{2}}$	$(3s)^2(3p)^24s\ ^4P_{\frac{3}{2}}$	$(3s)^2(3p)^24s\ ^4P_{\frac{1}{2}}$		
i	7	5			$(3s)^2(3p)^24p\ ^4P_{\frac{5}{2}}$
v	19865,63	437,2	20302,8		
λ	5032,42		4921,04		
	275,8		276,0		
i	5	5	6		$(3s)^2(3p)^24p\ ^4P_{\frac{3}{2}}$
v	19589,8	437,0	20026,8	270,8	20297,60
λ	5103,29		4991,90		4925,32
			70,5		70,4
i		5	1		$(3s)^2(3p)^24p\ ^4P_{\frac{1}{2}}$
v		19956,3	270,9	20227,20	
λ		5009,55		4942,46	

$(3s)^2(3p)^24s\ ^4P - (3s)^2(3p)^2i\ ^4D$						
	$(3s)^2(3p)^24s\ ^4P\ \frac{5}{2}$	$(3s)^2(3p)^24s\ ^4P\ \frac{3}{2}$	$(3s)^2(3p)^24s\ ^4P\ \frac{1}{2}$			
i	8					$(3s)^2(3p)^24p\ ^4D\ \frac{7}{2}$
v	18330,71					
λ	5433,77					
	365,8					
i	7	6				$(3s)^2(3p)^24p\ ^4D\ \frac{5}{2}$
v	17965,06	436,9	18401,95			
λ	5564,82		5432,69			
	256,8	256,7				
i	5	8	5			$(3s)^2(3p)^24p\ ^4D\ \frac{3}{2}$
v	17708,29	437	18145,28	270,6	18415,8	
λ	5645,51		5509,55		5428,62	
		151,3	151,1			
i		5	2			$(3s)^2(3p)^24p\ ^4D\ \frac{1}{2}$
v		17993,98	270,8	18464,7		
λ		5555,87		5473,50		
$(3s)^2(3p)^24p\ ^4P - (3s)^2(3p)^24p\ ^4D$						
	$(3s)^2(3p)^24p\ ^4P\ \frac{5}{2}$	$(3s)^2(3p)^24p\ ^4P\ \frac{3}{2}$	$(3s)^2(3p)^24p\ ^4P\ \frac{1}{2}$			
i	6					$(3s)^2(3p)^24d\ ^4D\ \frac{7}{2}$
v	23279,39					
λ	4294,44					
	130,56					
i	2	5				$(3s)^2(3p)^24d\ ^4D\ \frac{5}{2}$
v	23148,83	275,5	23421,37			
λ	4318,66		4267,86			
		80,9				
i		3	2			$(3s)^2(3p)^24d\ ^4D\ \frac{3}{2}$
v	[]	276	23343,48	70,3	23413,73	
λ			4282,65		4269,80	
		47,6	48,3			
i		1	3			$(3s)^2(3p)^24d\ ^4D\ \frac{1}{2}$
v		23295,82	69,6	23365,46		
λ		4291,41		4278,62		

$(3s)^2(3p)^24p\ ^4D - (3s)^2(3p)^24d\ ^4F$					
	$(3s)^2(3p)^24p\ ^4D\ \frac{7}{2}$	$(3s)^2(3p)^24p\ ^4D\ \frac{5}{2}$	$(3s)^2(3p)^24p\ ^4D\ \frac{3}{2}$	$(3s)^2(3p)^24p\ ^4D\ \frac{1}{2}$	
i	6				$(3s)^2(3p)^24d\ ^4F\ \frac{9}{2}$
v	24045,95				
λ	4162,73				
	310,2				
i	3	6			$(3s)^2(3p)^24d\ ^4F\ \frac{7}{2}$
v	23705,70	24071,40			
λ	4217,24	4153,14			
	210	210,55			
i		3		4	$(3s)^2(3p)^24d\ ^4F\ \frac{5}{2}$
v		23860,85	256,9	24117,76	
λ	[]	4189,77		4145,16	
		133,2		134,7	
i				14,7	4
v				23983,00	151
λ				4168,48	24134,34
					4142,31

$(3s)^2(3p)^24p^4P - (3s)^2(3p)^25s^4P$ attribué antérieurement à la trajectoire $4d$ (23) et (27).				
	$(3s)^2(3p)^24p^4P_{\frac{5}{2}}$	$(3s)^2(3p)^24p^4P_{\frac{3}{2}}$	$(3s)^2(3p)^24p^4P_{\frac{1}{2}}$	
i	2	0		$(3s)^2(3p)^25s^4P_{\frac{5}{2}}$
v	20862,0	276,5	2138,52	
λ	4791,94		4729,38	
	465		465,2	
i	0	0	0	$(3s)^2(3p)^25s^4P_{\frac{3}{2}}$
v	20397,07	276,3	20673,30	
λ	4901,30 (Ingram)		4835,81 (Ingram)	
		272	272	
i		0		$(3s)^2(3p)^25s^4P_{\frac{1}{2}}$
v		20400,53	70	
λ		4900,47	[]	

$(3s)^2(3p)^33d^4F - (3s)^2(3p)^4p^4D$					
	$(3s)^2(3p)^33d^4F \frac{9}{2}$	$(3s)^2(3p)^33d^4F \frac{7}{2}$	$(3s)^2(3p)^33d^4F \frac{5}{2}$	$(3s)^2(3p)^33d^4F \frac{3}{2}$	
i	9	6	0		$(3s)^2(3p)^34p^4D \frac{7}{2}$
v	47832,96	257,8	18090,76	197,3	
λ	5606,04	5526,15	5466,55		
			365,7	367,9	
i		6	5	0	$(3s)^2(3p)^34p^4D \frac{5}{2}$
v		47725,08	17920,15	136,5	
λ		5640,16	5578,76	5536,58	
			256,6	257,0	
i			6	4	$(3s)^2(3p)^34p^4D \frac{3}{2}$
v			17683,66	136,0	
λ			5659,77	5616,52	
				151,0	
i				6	$(3s)^2(3p)^34p^4D \frac{1}{2}$
v				17648,61	
λ				5664,60	

$(3s)^2(3p)^24p\ ^4P - (3s)^2(3p)^24d\ ^4F$		
	$(3s)^2(3p)^24p\ ^4P\ \frac{1}{2}$	$(3s)^2(3p)^24p\ ^4P\ \frac{5}{2}$
i	0	
v	24171,31 (?)	
λ	4509,07	
	classée aussi	
	comme étant	
	$4p\ ^4S\ \frac{3}{2} - 4d\ ^4D\ \frac{3}{2}$	
i		5
v		(?) 21960,10
λ		4552,44
		mais cette raie
		est aussi classée
		comme $^2D\ ^2P$

TABLEAU XXVI

$(3s)^2(3p)^24p\ ^4P - (3s)^2(3p)^24d\ ^4P$		
	$(3s)^2(3p)^24p\ ^4P\ \frac{5}{2}$	$(3s)^2(3p)^24p\ ^4P\ \frac{3}{2}$
i	5	3
v	25684,46	276,1
λ	3892,61	3850,91
	214	214
i	1	1
v	25808,27	276
λ	3860,17	3809,65
		116
i		1
v		26290,29
λ		3802,61

$(3s)^2(3p)^24p\ ^4S - (3s)^2(3p)^25s\ ^4P$ attribué antérieurement à la trajectoire $4d$ (44 et 14)		
	$(3s)^2(3p)^25s\ ^4P\ \frac{5}{2}$	$(3s)^2(3p)^25s\ ^4P\ \frac{3}{2}$
i	2	1
v	19967,9	465,1
λ	5006,64	5125,78

(3s) ² (3p) ² 4p ⁴ D — (3s) ² (3p) ² 5s ⁴ P attribuée antérieurement à la trajectoire 4d (44) et (14)						
	(3s) ² (3p) ² 5s ⁴ P $\frac{5}{2}$	(3s) ² (3p) ² 5s ⁴ P $\frac{3}{2}$	(3s) ² (3p) ² 5s ⁴ P $\frac{1}{2}$			
i	3					(3s) ² (3p) ² 4p ⁴ D $\frac{7}{2}$
v	22396,87					
λ	4463,66					
	365,8					
i	1	3				(3s) ² (3p) ² 4p ⁴ D $\frac{5}{2}$
v	22762,60	464,8	22297,86			
λ	4391,94		4483,48			
	253		256,7			
i		2	2			(3s) ² (3p) ² 4p ⁴ D $\frac{3}{2}$
v	[]	465	22554,56	272,3	22282,25	
λ			4432,45		4486,63	
			151		150,6	
i				1		(3s) ² (3p) ² 4p ⁴ D $\frac{1}{2}$
v				272	22432,86	
λ					4456,50	
(3s) ² (3p) ² 3d ⁴ D — (3s) ² (3p) ² 4p ⁴ P						
	(3s) ² (3p) ² 4p ⁴ P $\frac{5}{2}$	(3s) ² (3p) ² 4p ⁴ P $\frac{3}{2}$	(3s) ² (3p) ² 4p ⁴ P $\frac{1}{2}$			
i	6					(3s) ² (3p) ² 3d ⁴ D $\frac{7}{2}$
v	15854,79			(établi par		
λ	6305,50			L. et E. Bloch)		
	47,7					
i	4	6				(3s) ² (3p) ² 3d ⁴ D $\frac{5}{2}$
v	15902,41	274,8	15627,62			
λ	6286,62		6397,16			
	29,7		30			
i	1	5	5			(3s) ² (3p) ² 3d ⁴ D $\frac{3}{2}$
v	15932,77	275,1	15657,63	70,6	15587,00	
λ	6274,64		6384,91		6413,89	
			38,1		38,8	
i		2	5			(3s) ² (3p) ² 3d ⁴ D $\frac{1}{2}$
v		15695,73	60,9	15625,88		
λ		6369,40		6397,87		

$(3s)^2(3p)^24p\ ^4S - (3s,^2(3p)^24d\ ^4D$						
	$(3s)^2(3p)^24d\ ^4D\ \frac{5}{2}$		$(3s)^2(3p)^24d\ ^4D\ \frac{3}{2}$		$(3s)^2(3p)^24d\ ^4D\ \frac{1}{2}$	
i	1		0		0	
v	22254,01	82,7	22171,31	47,1	22124,26	$(3s)^2(3p)^24p\ ^4S\ \frac{3}{2}$
λ	4492,32		4509,07		4518,66	

$(3s)^2(3p)^24p\ ^4S - (3s,^2(3p)^24d\ ^4P$						
	$(3s)^2(3p)^24d\ ^4P\ \frac{5}{2}$		$(3s)^2(3p)^24d\ ^4P\ \frac{3}{2}$		$(3s)^2(3p)^24d\ ^4P\ \frac{1}{2}$	
i	5		3		2	
v	24789,68	211,0	25000,64	118,9	25119,50	$(3s)^2(3p)^24p\ ^4S\ \frac{3}{2}$
λ	4032,80		3998,77		3979,85	

TABLEAU XXVII

$(3s,^2(3p)^3\ ^4S - (3s,^2(3p)^24s\ ^4P$						
	$(3s)^2(3p)^24s\ ^4P\ \frac{5}{2}$		$(3s)^2(3p)^24s\ ^4P\ \frac{3}{2}$		$(3s)^2(3p)^24s\ ^4P\ \frac{1}{2}$	identifié par Bowen
i	3		3		3	
v	110269,0	438,7	106830,3	270	109560,7	$(3s,^2(3p)^3\ ^4S\ \frac{3}{2}$
λ	906,87		910,49		912,74	
$(3s)^2(3p)^3\ ^4S - (3s,^2(3p)^24d\ ^4P$						
	$(3s)^2(3p)^24d\ ^4P\ \frac{5}{2}$		$(3s)^2(3p)^24d\ ^4P\ \frac{3}{2}$		$(3s)^2(3p)^24d\ ^4P\ \frac{1}{2}$	$(3s)^2(3p)^3\ ^4S\ \frac{3}{2}$
i	1		0		0	
v	155810,0	213,7	156023,7	128,2	156149,9	
λ	641,81		640,93		640,41	
$(3s)^2(3p)^3\ ^4S - (3s)(3p)^4\ ^4P$						
	$(3s)(3p)^4\ ^4P\ \frac{5}{2}$		$(3s)(3p)^4\ ^4P\ \frac{3}{2}$		$(3s)(3p)^4\ ^4P\ \frac{1}{2}$	identifié par Bowen
i	5		5		3	
v	79394,8	363,1	79757,9	210,1	79968,0	$(3s,^2(3p)^3\ ^4S\ \frac{3}{2}$
λ	1259,53		1253,79		1250,50	

TABLEAU XXVIII

$(3s)^2(3p)^24s\ ^2P - (3s)^2(3p)^24p\ ^2P$				
	$(3s)^2(3p)^24s\ ^2P_{\frac{3}{2}}$		$(3s)^2(3p)^24s\ ^2P_{\frac{1}{2}}$	
i	6		3	$(3s)^2(3p)^24p\ ^2P_{\frac{3}{2}}$
v	19938,29	524,3	20462,57	
λ	5014,08		4885,61	
	131,2		131,5	
i	3		5	$(3s)^2(3p)^24p\ ^2P_{\frac{1}{2}}$
v	19807,06	524,0	20331,07	
λ	5017,30		4917,21	
$(3s)^2(3p)^24p\ ^2P - (3s)^2(3p)^25s\ ^2P$				
	$(3s)^2(3p)^24p\ ^2P_{\frac{3}{2}}$		$(3s)^2(3p)^24p\ ^2P_{\frac{1}{2}}$	
i	0			$(3s)^2(3p)^25s\ ^2P_{\frac{3}{2}}$
v	18511,08	131	1	
λ	5400,67			
	516,5		516	
i	1		1	$(3s)^2(3p)^25s\ ^2P_{\frac{1}{2}}$
v	17984,51	131,1	18115,60	
λ	5558,90		5518,57	
$(3s)^2(3p)^24p\ ^2D - (3s)^2(3p)^24d\ ^2F$				
	$(3s)^2(3p)^24p\ ^2D_{\frac{5}{2}}$		$(3s)^2(3p)^24p\ ^2D_{\frac{3}{2}}$	
i	5			$(3s)^2(3p)^24d\ ^2F_{\frac{7}{2}}$
v	25416,90			
λ	3933,28			
	482,3			
i	1		4	$(3s)^2(3p)^24d\ ^2F_{\frac{5}{2}}$
v	24934,60	545,8	25480,44	
λ	4009,36		3923,47	
	(obs. par Ingram)			

L'ensemble des quadruplets précédents, s'est trouvé établi indépendamment par Ingram (23) vérifiant ainsi mes travaux antérieurs, sauf en ce qui concerne : $3d^4D - 4p^4P$, publié par L. et E. Bloch (25). Et il est exact que le terme 4P que j'avais affecté à la trajectoire $4d$, doit l'être à $5s$, comme le fait Ingram qui le remplace par un autre terme 4P déduit des multiplets suivants (tableau XXVI).

A l'aide du relevé de la région Schumann, Ingram a pu calculer la valeur du terme $(3s)^2(3p)^3\ ^4S$ à partir des quadruplets suivants, et il a pu déterminer, en même temps le terme $(3s)(3p)^4\ ^4P$ de la deuxième famille (tableau XXVII).

26. Termes doubles. — J'avais obtenu la plupart des résultats concernant les quadruplets de S II, lorsqu'Ingram publia son mémoire contenant en outre l'ensemble des doublets de cette même famille, dont trois avaient été reconnus indépendamment par moi, principalement à l'aide de l'effet Zeeman. Voici ces doublets (tableau XXVIII) :

Les autres combinaisons établies par Ingram, et celles publiées plus récemment par L. et E. Bloch, dans la région rouge du spectre, sont indiquées dans les relevés précédents de S II. Elles permettent de compléter le tableau de distribution des valeurs des termes du couple des systèmes de doublets et de quadruplets, que j'avais esquissé.

Quant aux intercombinaisons entre doublets et quadruplets, elles paraissent établies par L. et E. Bloch (25) sur la base de concordance de différence de termes. En ce qui me concerne, je n'ai l'effet Zeeman d'aucune de ces raies, qui eut permis de vérifier l'exactitude de ces intercombinaisons. J'apporterai donc, dans le tableau de distribution des termes, une correction positive de $+ 317,20$ aux valeurs des doublets d'Ingram, en attendant une connaissance plus précise du travail de Bhattacharrya sur les mêmes intercombinaisons, travail annoncé dernièrement (26) qui augmenterait de 700 environ les valeurs déduites pour les doublets à la

suite des travaux de L. et E. Bloch. A signaler également que l'une de leurs intercombinaisons $(4p^4P_{\frac{1}{2}} - 5s^2P_{\frac{3}{2}})$ peut être classée : $4p^4S_{\frac{3}{2}} - 4d^4D_{\frac{3}{2}}$ à la suite de mes recherches.

27. Tableau des valeurs des termes quadruples et doubles et remarques. — J'ai adopté le système des valeurs d'Ingram, qui ne diffèrent d'ailleurs que de $(80\,000 - 78\,556) \pm 444$ de celles que j'avais estimées n'être que des valeurs approchées. Le calcul d'Ingram utilise une formule de Rydberg appliquée d'une part à $4s^4P$ et $5s^4P$, d'autre part à $4s^2P$ et $5s^2P$ d'où résulte la valeur 188 824 pour le terme fondamental $(3p)^3^4S_{\frac{3}{2}}$. Le potentiel d'ionisation de S II est $23,3 \pm 0,1$ volts (23) (tableau XXIX).

On voit que l'ordre des valeurs des termes de la configuration $4p$ est exactement celle qui est prévue par la théorie de Hund, si l'on excepte le terme $2S$ déterminé par L. et E. Bloch. Ce dernier terme devrait être le plus petit de tous, il est au contraire le plus grand. De même la configuration $3d$ donne un ensemble de termes quadruples et doubles qui sont réguliers, mis à part également le terme 2P . L'ordre des termes $4d$ serait également normal sans l'existence du terme double 2P , déterminé par L. et E. Bloch, lequel a une valeur supérieure à 4P , 2F et 2D de la même trajectoire. Nous retrouvons bien l'inversion du terme $^3d^4P$ comme dans O III et N II, contrairement à ce que l'on observe sur $3d^3P$ de S III.

28. Application des règles de Landé aux intervalles des termes quadruples. — Les écarts des termes quadruples ne vérifient pas les règles de Landé avec une grande exactitude, comme le montre le tableau suivant (tableau XXX) :

TABLEAU XXIX

DONNANT LES VALEURS DES TERMES QUADRUPLES ET DOUBLES DE SII						LIMITES SIII			
$3p$	$3d$	$4s$	$4p$	$4d$	$4f$	$5s...$	$3P_0$	$3P_1$	$3P_2$
$4S_{\frac{3}{2}} \bullet 18824$			$4S_{\frac{3}{2}} \bullet 57795,8$						
			$\left\{ \begin{array}{l} 4P_{\frac{1}{2}} \bullet 59036,8 \\ 4P_{\frac{3}{2}} \bullet 58966,5 \end{array} \right\}$	$70,3$					
			$4P_{\frac{5}{2}} \bullet 58890,5$	276					
			$\left\{ \begin{array}{l} 4D_{\frac{1}{2}} \bullet 60999,5 \\ 4D_{\frac{3}{2}} \bullet 60848,3 \end{array} \right\}$	$151,2$					
			$4D_{\frac{5}{2}} \bullet 60594,5$	$256,8$					
			$4D_{\frac{7}{2}} \bullet 60225,4$	$366,1$					
		$\left\{ \begin{array}{l} 4P_{\frac{1}{2}} \bullet 79264,0 \\ 4P_{\frac{3}{2}} \bullet 78993,2 \end{array} \right\}$							
		$4P_{\frac{5}{2}} \bullet 78556,2$							
						38566			
					$272,7$	$38293,3$			
					$465,1$	$37828,2$			
				$\left\{ \begin{array}{l} 4P_{\frac{1}{2}} \bullet 32676 \\ 4P_{\frac{3}{2}} \bullet 32795,2 \end{array} \right\}$	$119,2$				
				$4P_{\frac{5}{2}} \bullet 33005,8$	$210,6$				
				$\left\{ \begin{array}{l} 4D_{\frac{1}{2}} \bullet 35670,7 \\ 4D_{\frac{3}{2}} \bullet 35670,7 \end{array} \right\}$	$48,0$				
	$\left(4D_{\frac{1}{2}} \bullet 74632 \right. 38$								

TABLEAU XXX

Termes	Rapports calculés	Rapports observés	
		SII	OII
(3p) ² 4s ⁴ P 5s ⁴ P	$\frac{\Delta\nu_{5,3}}{2} : \frac{\Delta\nu_{3,1}}{2} = 5 : 3$ Id.	437 : 270,8 = 5 : 3,01	158,5 : 105,3 = 5 : 3,32
		465 : 272 = 5 : 2,9	161,4 : 105,2 = 5 : 3,25
(3p) ² 3d ⁴ D 4d ⁴ D	$\frac{\Delta\nu_{7,5}}{2} : \frac{\Delta\nu_{5,3}}{2} : \frac{\Delta\nu_{3,1}}{2} = 7 : 5 : 3$ Id.	48 : 31 : 38 = 7 : 4,4 : 5,4	6,35 : 1,53 : 34,28 = 7 : 1,69 : 37,86
		120,7 : 81,2 : 48 = 7 : 5 : 2,7	
(3p) ² 3d ⁴ F 4d ⁴ F	$\frac{\Delta\nu_{9,7}}{2} : \frac{\Delta\nu_{7,5}}{2} : \frac{\Delta\nu_{5,3}}{2} = 9 : 7 : 5$ Id.	257 : 195 : 136 = 9 : 7 : 4,9	103 : 78 : 54 = 9,0 : 6,79 : 4,71
		310 : 210 : 135 = 9 : 6 : 4	
(3p) ² 4p ⁴ P	$\frac{\Delta\nu_{5,3}}{2} : \frac{\Delta\nu_{3,1}}{2} = 5 : 3$	276 : 70 = 5 : 1,3	92 : 46,1 = 5 : 2,51
(3p) ² 4p ⁴ D	$\frac{\Delta\nu_{7,5}}{2} : \frac{\Delta\nu_{5,3}}{2} : \frac{\Delta\nu_{3,1}}{2} = 7 : 5 : 3$	366 : 257 : 131 = 7 : 4,94 : 3	424,6 : 91,6 : 55,6 = 7 : 5,14 : 3,10

A remarquer l'anomalie du rapport des intervalles de $3d^4D$, correspondant à un rapport encore plus anormal des mêmes écarts de $3d^4D$ de O II.

29. Termes doubles du deuxième système. — Quelques-uns des doublets correspondants à ce deuxième système ont pu être reconnus par Ingram. Ils sont indiqués dans le relevé de S II, et je donne ci-dessous uniquement la valeur des termes correspondants. Cet ensemble n'est pas très développé car il représente des raies faibles en général et je n'ai pu relever qu'un seul doublet que voici :

TABLEAU XXXI

$(3s)^2(3p)^24s' {}^4D - (3s)^2(3p)^24p' {}^2P$				
	$(3s)^2(3p)^24s' {}^2D_{\frac{5}{2}}$		$(3s)^2(3p)^24s' {}^2D_{\frac{3}{2}}$	
i	6		0	$(3s)^2(3p)^24p' {}^2P_{\frac{3}{2}}$
ν	22093,81	0,9	22094,74	
λ	4524,89		4524,70 (observé par Ingram)	
			24,6	
i			5	$(3s)^2(3p)^24p' {}^2P_{\frac{1}{2}}$
ν			21960,10	
λ			4552,44	

Les valeurs des termes de ce deuxième système sont reliées à celles des termes du premier par des combinaisons observées dans le spectre. Tous ces derniers termes tendent pour $n = \infty$ vers la valeur du terme $(3s)^2(3p)^2 {}^4D_2$ de S III normal.

TABLEAU XXXII

DONNANT LA VALEUR DES TERMES DU DEUXIÈME SYSTÈME DE DOUBLETS						LIMITE
3p	3d	4s	4p	4d	3s	
			$\left. \begin{array}{l} {}^2P_{1/2} \bullet 45335,6 \\ {}^2P_{7/2} \bullet 45301,0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 34,6 \\ - \end{array}$			→
			$\left. \begin{array}{l} {}^2D_{5/2} \bullet 48115,6 \\ {}^2D_{3/2} \bullet 48074,4 \end{array} \right\} \begin{array}{l} - 41,2 \\ - \end{array}$			→
			$\left. \begin{array}{l} {}^2F_{5/2} \bullet 48595,0 \\ {}^2F_{7/2} \bullet 48505,2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} - 89,8 \\ - \end{array}$			→
	$\left. \begin{array}{l} {}^2D_{3/2} \bullet 67296,0 \\ {}^2D_{5/2} \bullet 67294,5 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 1,5 \\ - \end{array}$					→
				$\left. \begin{array}{l} {}^2T_{5/2} \bullet 24592,4 \\ {}^2F_{7/2} \bullet 24389,2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 3,8 \\ - \end{array}$		→
				$\left. \begin{array}{l} {}^2G_{9/2} \bullet 24394,7 \\ {}^2G_{7/2} \bullet 24486,8 \end{array} \right\} \begin{array}{l} - 7,9 \\ - \end{array}$		→

TABLEAU XXXIII

Ion	Couches incomplètes ($n \geq 3$) 3s 3p ns np n̄d		Termes multiplicités ≤ 6					
	1	3	(3s)(3p) ³ 5S	(3s)(3p) ³ 3D	(3s)(3p) ³ 1D	(3s)(3p) ³ 3P	(3s)(3p) ³ 1P	
SII	1	4	3p		3p 3D	3p 1P	3p 2S	
	1	3	ns 6S	4D	ns 3D	ns 4P	ns 2P	
	1	3	np 6P	4P 4D 4F	np 2P 2D 2F	np 4S 4P 4D	np 2S 2P 2D	
	1	3	nd 6D	4S 4P 4D 4F 4G	nd 2S 2P 2D 2F 2G	nd 4P 4D 4F	nd 2P 2D 2F	

TROISIÈME PARTIE

ANALYSE DE CERTAINES CONFIGURATIONS ÉLECTRONIQUES

CHAPITRE PREMIER

Application de la loi des doublets irréguliers et de celle des doublets réguliers.

32. Application de la loi des doublets irréguliers à Si I, P II et S III. — Millikan et Bowen (16) ont étendu au domaine optique la loi des doublets irréguliers découverte par Hertz en 1921 au sujet des doublets de rayons X. Cette loi indique que pour des atomes à structures isoélectroniques, des termes correspondants suivent la relation $\frac{\nu}{R} = \frac{(Z - s)^2}{n^2}$ dans laquelle ν représente la valeur en fréquences du terme, Z le nombre atomique et s la constante d'écran correspondante, pour une trajectoire de nombre quantique principal n . Cette loi appliquée par A. Fowler et Selwyn (51) à C I N II et O III a montré que s varie peu avec Z et que par suite $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ est proportionnel à Z pour $n = 2, 3$ et même 4. Les résultats ne sont pas tout à fait satisfaisants pour Si I (52) P II (11) et S III car les différences des valeurs de $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ ne sont pas très constantes, pour les termes profonds surtout.

TABLEAU XXXIV

Terme	Si I	Différence	P II	Différence	S III
$3p\ ^3P_0$	0,781	0,427	1,208	0,397	1,605
$4s\ ^3P_0$	0,487	0,333	0,820	0,297	1,117
$4p\ ^3D_1$			0,722	0,279	1,001
$4p\ ^3S_1$			0,704	0,250	0,954
$4p\ ^3P_0$			0,709	0,291	1,000

Les valeurs précédentes de $\sqrt{\frac{v}{R}}$ sont telles que leurs différences pour deux termes correspondants de P II et S III varient de 0,25 à 0,39. Les différences entre les valeurs correspondantes de N II et O III de la première période, varient de 0,27 à 0,54. La valeur de la constante d'écran s , pour le terme $3p^3P_0$ est 11,66 pour Si I, 11,38 pour P II et 11,19 pour S III. Les variations sont très faibles, et elles sont de même sens et du même ordre de grandeur que celles observées pour les valeurs correspondantes des constantes d'écran de C I ($s = 4,18$), N II ($s = 4,05$) et O III ($s = 3,97$). L'influence de la valeur de la constante d'écran s , sur la détermination de $\sqrt{\frac{v}{R}}$ devient de plus en plus importante, malgré la présence de n^2 au dénominateur du deuxième membre de la formule de la loi des doublets irréguliers; cependant on peut utiliser cette loi pour localiser approximativement, dans le spectre, les multiplets de certains termes à identifier. Il n'y a qu'à admettre, en première approximation, les variations de s pour deux termes de deux éléments immédiatement voisins de la même colonne, pour calculer les valeurs en fréquences des termes correspondants d'un élément, des mêmes colonnes, à structure isoélectronique. C'est à ce travail que se sont appliqués Saha et P. K. Kichlu (53) sans arriver à des prévisions bien exactes pour certain multiplet de S III.

On peut essayer d'appliquer la loi des doublets irréguliers à des termes qui n'appartiennent pas à une même trajectoire, de la manière suivante, appliquée déjà par A. Fowler (51) à C I, N II et O III. De l'équation $\frac{\nu}{R} = \frac{(Z - s)^2}{n^2}$ on tire :

$$\begin{aligned} \frac{\nu_1}{R} - \frac{\nu_2}{R} &= \frac{(Z - s_1)^2}{n_1^2} - \frac{(Z - s_2)^2}{n_2^2} \\ &= [(n_2^2 - n_1^2)Z^2 - 2(n_2^2 s_1 - n_1^2 s_2)Z + (n_2^2 s_1^2 - n_1^2 s_2^2)] / n_1^2 n_2. \end{aligned}$$

Alors si les deux trajectoires différentes ont mêmes nombres quantiques principaux, $n_1 = n_2$, on peut écrire $\frac{\nu_1}{R} - \frac{\nu_2}{R} = AZ + C$ ou $\nu_1 - \nu_2 = R(AZ + C)$. On ne peut faire que très peu d'essais sur Si I, P II et S III, le spectre de Si I étant incomplètement connu. Cependant il résulte de l'application possible que $3p^3P_2 - 3d^3D_3 = 54\,033$ pour Si I, $64\,838$ pour P II et $146\,916$ pour Si II, ce qui indique qu'il y a erreur dans l'identification des deux multiplets correspondants $3p^3P - 3d^3D$ de Si I ou plutôt de P II, les différences $14\,805$ et $82\,078$ sont réellement trop peu compatibles avec la relation $\nu_1 = \nu_2 = R(AZ + C)$.

On peut encore élargir davantage le domaine d'application de la loi des doublets irréguliers. Il suffit d'essayer de l'étendre à des multiplets de nombres quantiques azimutaux et principaux différents : Millikan et Bowen (54) réduisent la valeur de la fréquence ν d'une raie étudiée d'après $\nu' = \nu - (Z - A)^2(n_2^2 - n_1^2) / n_1^2 n_2^2$ où A est convenablement choisi, et ils obtiennent des différences très voisines, dans un système d'éléments à structures isoélectroniques. Dans le cas de Si I, P II et S III, on manque de données sur Si I pour conclure avec certitude sur l'ensemble ; cela paraît cependant se vérifier assez bien.

33. Application de la loi des doublets irréguliers à S II et Cl III (54). — L'application de cette loi amène aux résultats suivants.

TABLEAU XXXV

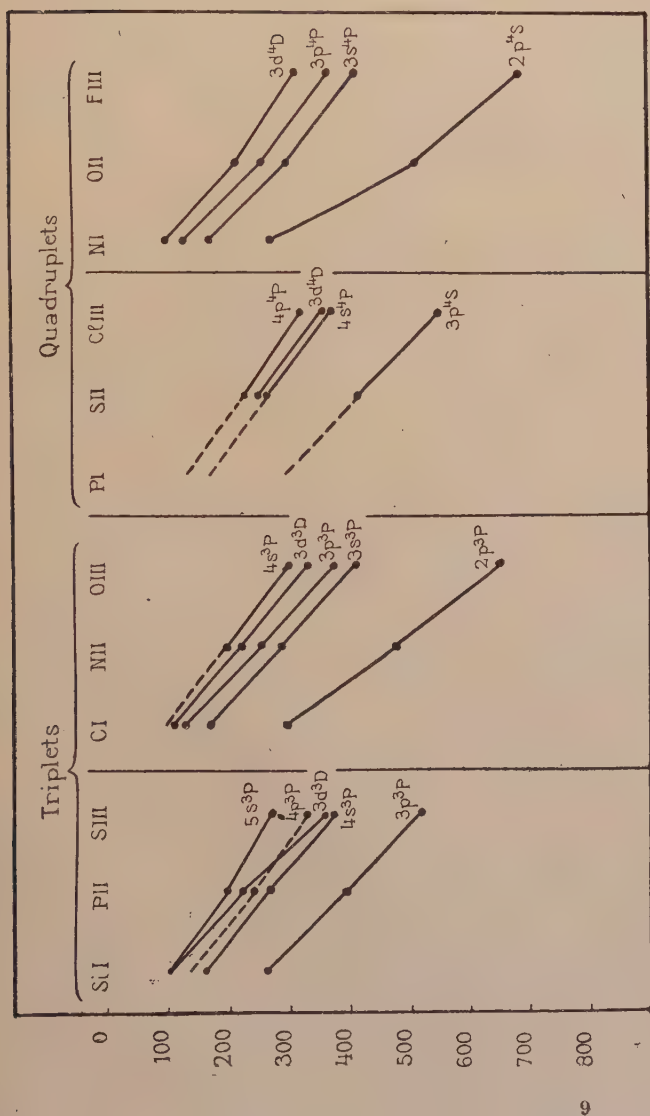
Terme	S II	Différence	Cl III
$3p\ ^4S$	1,3117	0,396	1,708
$4s\ ^4P_{\frac{5}{2}}$	0,846	0,312	1,158
$4p\ ^4D_{\frac{7}{2}}$	0,741	0,302	1,043
$4p\ ^4P_{\frac{5}{2}}$	0,731	0,304	1,035
$4p\ ^4S_{\frac{3}{2}}$	0,723	0,309	1,034
$4d\ ^4D_{\frac{7}{2}}$	0,724	0,129	0,853

Les valeurs précédentes de $\sqrt{\frac{v}{R}}$ sont telles que leurs différences pour deux termes correspondants de S II et Cl III varient de 0,30 à 0,39. Les différences entre les valeurs correspondantes de O II et F III de la première période, varient d'une manière analogue. La valeur de la constante d'écran s , pour le terme $3p\ ^4S$ est 10,75 pour S II et 10,17 pour Cl III. La variation de l'une à l'autre est faible et elle est de même sens et du même ordre de grandeur que celle observée pour les valeurs correspondantes des constantes d'écran de O II ($s = 4,80$) et F III. Dans ce cas également, on aurait donc pu utiliser la loi des doublets irréguliers pour localiser approximativement dans le spectre certains multiplets fondamentaux de S II.

Afin de résumer les résultats précédents, on peut établir un diagramme de la loi de Moseley appliquée aux systèmes Si I P II S III, C I N II et O III d'une part, P I S II Cl III, N I (55) O II et F III (56) (tableau XXXVI).

On observe, sur cette figure, que dans chacun des quatre groupes, les droites tracées ne forment pas des réseaux réguliers, comme White (57) réussit à le montrer par exemple, sur les quatre systèmes : K I ... Ti IV, Ca I ... Cr V, Si I ... Mn V et Ti I ... Fe V. Il y a cependant un point analogue,

TABLEAU XXXVI



celui du croisement des trajectoires $3d$ et $4s$ dans S III. J'ai en effet établi (58) que la trajectoire $3d$, dans le cas où la trajectoire $3p$ ne porte que deux électrons, est très voisine de la trajectoire $4s$. Dans le cas de S III, elle chevauche sur $4s$; dans le cas de S II elle est comprise entre $4s$ et $4p$. Or dans les suites étudiées par White, la trajectoire $3p$ porte non plus deux électrons, mais six et $3d$ n'a que l'électron optique : cette dernière croise la trajectoire $4s$ en un point qui correspond à une valeur de v comprise entre 90 000 et 150 000, comme cela est encore le cas dans le schéma précédent, si bien qu'on en peut tirer cette remarque : *à mesure que l'on passe d'un certain degré d'ionisation pour un système d'éléments isoélectroniques [tels S II, Cl III ou Ti I ..., Mn IV] au degré suivant du même système d'éléments [tels P II ..., Cl IV ou Si I ..., Mn V] le point de croisement des trajectoires $3d$ et $4s$ se déplace vers les éléments à plus faibles nombres atomiques, sans pouvoir présumer rien sur le sens de variation de cette énergie commune. Cela revient à dire que le couplage de $3d$ est d'autant plus normal, que l'élément qui renferme cette trajectoire, est plus ionisé. Le cas où aucune trajectoire de quantique principal $n = 3$, ne porte d'électron autre que l'électron optique, est celui de Cl I, N II, O III ; or dans leurs spectres, toutes les trajectoires dont les termes sont observés, sont en effet normalement disposées les unes par rapport aux autres.*

Une remarque s'impose également au sujet du graphique de Moseley de N I, O II, Fl III : les valeurs des termes représentés de Fl III, sont toutes plus faibles que celles que l'on obtiendrait en prolongeant les droites joignant les valeurs correspondantes de N I et O II. Or il a déjà été remarqué, par exemple dans le cas où les spectres émis dérivent d'une couche complète $3d^9$ ou 10 que dans des configurations isoélectroniques, les valeurs de $\sqrt{\frac{v}{R}}$ ou $\sqrt{v}$ sont une fonction croissante de Z tendant vers une valeur asymptotique. C'est bien le cas pour N I, O II et Fl III.

De même si on compare l'ensemble des courbes de Si I... S III, Cl I... O III à celles de P I... Cl III et N I... Fl III, on remarque que par suite de l'addition d'un électron aux différents amas électroniques précédents pour obtenir des atomes moins ionisés, la pente générale de ces courbes diminue, tout en formant entre elles un faisceau à peu près parallèle. Ceci est plus accentué lorsqu'on s'adresse à des suites isoélectroniques voisines de couches complètes.

34. Application de la loi des doublets réguliers de Sommerfeld. — Millikan et Bowen ont appliqué la formule relativistique de Sommerfeld aux spectres optiques de différents systèmes d'éléments à structures isoélectroniques; les résultats étaient satisfaisants. Faisons de même pour S II Cl III et Si I P II S III, nous obtenons les valeurs suivantes pour s , tirées de: $\Delta\nu = \frac{R\alpha^2(z-s)^4}{n^3k(k-1)}$ avec $\alpha^2 = 5,31 \cdot 10^{-5}$.

On observe que s croît avec le nombre atomique pour S II et Cl III, en ce qui concerne $4s^4P$ et $4p^4P$. Elle croît également de la même manière de P II à S III pour les écarts des termes $3d^3D$ et $4s^3P$. Par contre la variation de s est anormale dans les autres cas. Fowler (51) a vérifié qu'une diminution de s ne produisait également de Cl I à F IV pour des termes correspondants aux précédents, à savoir $2p^3P$, $3p^3P$ et $4p^3P$. Cette similitude de variations des valeurs de s dans les deux suites isoélectroniques parallèles précédentes est intéressante.

TABLEAU XXXVII

$\Delta\nu$	SII	ClIII	$\Delta\nu$	SII	PII	SIII
$4s^4P_{\frac{1}{2}, \frac{5}{2}}$	4,833	5,22	$4s^3P_{0,2}$	5,20	4,63	6,03
$4p^4P_{\frac{1}{2}, \frac{5}{2}}$	6,660	6,77	$4p^3P_{0,2}$	—	5,78	5,53
$4d^4D_{\frac{1}{2}, \frac{7}{2}}$	4,56	—	$3p^3P_{0,2}$	7,111	6,87	6,62
$3d^4D_{\frac{1}{2}, \frac{7}{2}}$	8,44	—	$3d^3D_{1,3}$	7,313	7,07	7,20

Si on appliquait alors la formule modifiée de Landé (59) :

$$\Delta\nu = \frac{R\alpha^2(z - s_a)^2(z - s_i)^2}{n^3k(k-1)} = \frac{R\alpha^2Z_a^2Z_i^2}{n^3k(k-1)},$$

on pourrait calculer les valeurs Z_i et Z_a des charges nucléaires apparentes qui agissent sur l'électron suivant qu'il est à l'intérieur des couches électroniques, ou à l'extérieur (cas des trajectoires plongeantes). Cependant on n'en tirerait que peu d'intérêt, et il y a avantage à passer à l'étude suivante des séparations des multiplets.

CHAPITRE

35. Couplage vectoriel dans certains termes multiples d'éléments à structures isoélectroniques, tels : N II, O III, P II et S III, et relations nouvelles entre les spectres de ces éléments. — L'application des deux lois précédentes amène à considérer un terme, ou les écarts d'un terme multiple indé-

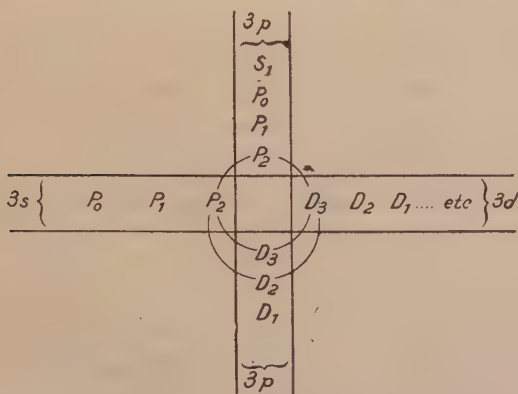


Fig 3.

pendamment des autres termes dérivant de la même configuration. J'ai pensé que cette méthode était imparfaite. En effet, l'électron optique peut passer, par exemple, de la trajectoire $3d$, à la trajectoire $3p$, puis à la trajectoire $3s$. Or, à la trajectoire $3p$ correspondent trois états énergétiques principaux : 3S , 3P et 3D , donc, un ensemble d'états intermédiaires entre ceux résultant de $3s$ et $3d$, dans le cas de N II et O III.

Schématiquement, cela revient à figurer les sauts de l'électron ainsi, en négligeant les termes simples (ou termes

à écarts nuls) : l'électron part de $3dD_3$ et arrive en $3sP_2$ par $3pP_2$, ou $3pD_3$ et même $3pD_2$. En effet on relève dans le spectre les raies intenses

$$\left\{ \begin{array}{l} 3sP_2 - 3pP_2 \\ 3sP_2 - 3pD_2 \\ 3sP_2 - 3pD_3 \end{array} \right.$$

d'une part et

$$\left\{ \begin{array}{l} 3pP_2 - 3dD_3 \\ 3pD_3 - 3dD_3 \\ 3pD_2 - 3dD_2 \end{array} \right.$$

d'autre part et l'on voit de suite que la somme des énergies qui correspondent à l'émission des deux raies $3sP_2 - 3pP_2$ et $3pP_2 - 3dD_3$ est rigoureusement égale à celles qui correspondent aux deux raies $3sP_2 - 3pD_3$ et $3pD_3 - 3dD_3$ d'une part, $3sP_2 - 3pD_2$ et $3pD_2 - 3dD_3$ d'autre part. On peut faire d'autres remarques analogues en considérant les points d'arrivée P_1 et P_0 de $3s$, et les points de départ D_2, D_1 et même P_2, P_1, P_0 , de $3d$. Précisément je me borne au seul terme triple D de $3d$ car c'est lui qui donne le plus de combinaisons possibles avec les termes de $3p$, ayant le plus grand nombre quantique interne $j=3$. Il y a bien un terme $3d^3F$, mais ce dernier ne se combine qu'avec $3pD$ et non avec $3pP$: on ne retrouverait plus l'équivalence énergétique de groupes de deux raies, comme précédemment. Donc, comme l'électron peut partir de $3d^3D_{1,2,3}$ et arriver en $3s^3P_{0,1,2}$, en passant par tous les états intermédiaires $3p^3S_1^3P_{0,1,2}^3D_{1,2,3}$, j'ai pensé qu'il pourrait y avoir avantage à considérer simultanément la somme des écarts intérieurs aux termes $3s^3P$ $3p^3P$ et $3p^3D$. Précisément l'analyse vectorielle (60) permet de jeter un coup d'œil d'ensemble sur les écarts des termes $3s$ et $3p$.

On sait que dans le cas d'un seul électron, la séparation énergétique d'un terme double est due à l'interaction entre le

mouvement de rotation de l'électron sur lui-même et son déplacement sur sa trajectoire, et qu'elle est donnée par $\gamma = als \cos(l, s)$, a étant une constante. Dans le cas de n électrons, en négligeant les couplages entre électrons et trajectoires différents, les écarts d'un terme multiple seront donnés par $\Sigma\gamma = \Sigma als \cos(l, s) = Als \cos(l, s) = \Gamma$. Landé a établi empiriquement que, pour un terme S, L, J d'un multiplet la formule précédente peut s'écrire :

$$\Gamma = \frac{1}{2} A[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)].$$

Ces valeurs de Γ donnent donc le déplacement des niveaux vrais à partir d'un niveau hypothétique qui n'existerait qu'idéalement, en cas d'interaction nulle entre mouvements de l'électron sur lui-même et sur sa trajectoire (61). Dans le cas, par exemple, d'un multiplet 3P , nous aurons : $\Gamma_2 = +A$, $\Gamma_1 = -A$, $\Gamma_0 = -2A$, d'où l'écart total des niveaux extrêmes $3A$.

En passant, on vérifie que $\frac{\Delta P_{0,1}}{\Delta P_{1,2}} = \frac{2A - A}{A + A} = \frac{1}{2}$. La position du niveau hypothétique, auquel il est fait allusion précédemment est donc située entre 3P_2 et 3P_1 et sa valeur est obtenue en ajoutant à la fréquence 3P_2 le $\frac{1}{3}$ de l'intervalle $^3P_{2,0}$.

J'évite de tenir compte des niveaux intermédiaires dont les valeurs, par rapport à celles des niveaux extrêmes du même terme multiple, ne sont pas normales, en général ; quoiqu'il reste également nécessaire, dans l'étude de la fonction Γ , que les écarts ne soient pas trop différents de ceux attendus d'après la règle de Landé. Comme Goudsmit et Humphreys (62) font remarquer que les écarts de OIII sont parfaitement d'accord avec les formules établies dans leur travail, formules touchant à la fonction Γ , comparons, dans le tableau suivant, les éléments à structures analogues. NII, OIII, PII et SII (tableau XXXVIII).

Les valeurs A sont obtenues en divisant l'écart total $\Sigma\Delta\gamma$ par le nombre de ces valeurs A comprises dans l'écart total

de chaque terme (3 pour ^3P et 5 pour ^3D). Puis j'ai divisé A par le carré du degré d'ionisation correspondant ($\frac{A}{4}$ pour N II et P II, $\frac{A}{9}$ pour O III et S III). Enfin j'ai cherché quel serait l'écart spécifique qui correspondrait à une seule charge positive de l'élément considéré ($\frac{\Sigma\Delta\nu}{Z}$). A remarquer que j'ai introduit au sujet de P II seulement, le quotient de A par un nombre qui est la 1/2 somme des carrés des facteurs d'ionisation de N II et O III.

Les valeurs de A, précédemment calculées, sont les mêmes pour la trajectoire np et pour un même élément, savoir N II ou O III. Il y a une petite variation dans le cas de P II et S III. On observe de plus, qu'approximativement, les valeurs de A pour un terme donné de P II, sont égales à la somme des valeurs correspondantes de A de N II et O III.

Comme d'autre part C. Mihul (8) et A. Fowler (10) ont montré séparément que le rapport des intervalles correspondants de N II et O III est très voisin de $\left(\frac{2}{3}\right)^2$, on peut conclure du fait que Γ est normal dans O III (62), que cette fonction Γ a également des valeurs normales respectivement dans N II et P II : pour ce dernier élément, il est plus avantageux de considérer l'ensemble des écarts, et par suite l'ensemble des valeurs A des termes $ns\ ^3\text{P}$ et $np\ ^3\text{D}\ ^3\text{P}$. En effet on trouve, rigoureusement, que ΣA de P II qui est égale à 385,9 est équivalent à la somme des valeurs correspondantes de A de N II et O III (118,56 + 267,26).

D'une manière très approchée, on peut écrire que les variations d'énergie résultant des couplages des moments de rotation des électrons aux moments de translation orbitale de ces mêmes électrons sont dans P II équivalentes à la somme des variations correspondantes dans N II et O III. D'une façon rigoureuse, on peut dire que la somme des variations d'énergie des couplages dérivant de ns et np ,

TABLEAU XXXVIII

Terme	NII				OIII				PII				SIII				
	$\Sigma\Delta\nu$	A	$\frac{A}{4}$	$\frac{\Sigma\Delta\nu}{7}$	$\Sigma\Delta\nu$	A	$\frac{A}{9}$	$\frac{\Sigma\Delta\nu}{8}$	$\Sigma\Delta\nu$	A	$\frac{A}{4}$	$\frac{A}{\frac{1}{2}(4+9)}$	$\frac{\Delta\Sigma\nu}{15}$	$\Sigma\Delta\nu$	A	$\frac{A}{9}$	$\frac{\Sigma\Delta\nu}{16}$
<i>ns</i> ³ P	168	56	14	24	375,30	125,10	13,9	46,91	538	176	44	27,07	35,2	449	149,6	16,7	28,07
<i>np</i> ³ P	93,6	31,2	7,8	43,33	212,64	70,88	7,8	26,58	328	109	27	16,7	21,87	560	188,6	20,7	35,00
<i>np</i> ³ D	158,8	31,6	7,8	22,4	356,39	71,28	7,9	44,55	503	100	25	15,4	33,53	879	175,8	19,6	54,94
Total	418,4	118,6	29,6	59,73	944,33	267,26	29,6	118,04	1359	385	96	59,4	90,6	1888	542,0	57,0	118,01

dans P II, est égale à la somme des variations correspondantes de N II et O III. Ceci est à rapprocher du fait que la charge nucléaire de P est égale à la somme des charges nucléaires de N et O.

Nous pouvons considérer, enfin, les écarts $ns^3P_{0,2}$, $np^3P_{0,2}$ et $np^3D_{1,3}$ sur la base des remarques précédentes pour Γ. On obtient $\Sigma\Delta\nu$ de $ns^3P_{0,2}$, $np^3P_{0,2}$ et $np^3D_{1,3}$ égal à 1359 pour P II, soit 418,4 pour N II augmentés de 944,3 pour O III, à 3/1000^e près, ce qui est très satisfaisant sachant que les trois spectres P, N et O ont été mesurés par des auteurs différents, en des régions situées plus ou moins dans l'ultra-violet.

En ce qui concerne S III, on s'attend à ce que les valeurs de A soient respectivement doubles de celles correspondantes de O III. En effet la charge positive de S est double de celle de O.

Or il y a une complication dans le cas de S III : il y a un couplage très serré des trajectoires $3d$ et $4s$. En effet les valeurs des termes $3d^3P^3D$ chevauchent sur celles de $4s^3P$. Il s'ensuit que les écarts de $4s^3P$ sont anormaux : 409 et 40, soit au total 449, ce qui est bien inférieur à la valeur régulièrement espérée 920 environ, qui se trouve être l'écart total du terme $5s^3P$ appartenant avec $4s^3P$ à une même série. Nous ne comparerons donc pas séparément les valeurs de A de S à celles de O ; mais nous le ferons pour l'ensemble. Or il faut remarquer, que l'écart de $4s^3P$ étant trop faible, ceux de $4p^3P$ et 3D sont un peu plus grands que ceux attendus. Mais, ce supplément se trouve être divisé par 5 pour avoir la valeur de A correspondant à 3D ; alors que s'il avait appartenu à 3P , il n'eût été divisé que par 3. Par suite, en considérant le total des valeurs de A pour ns^3P , np^3P^3D , nous aurons, dans le cas de S III une nombre inférieur à deux fois celui correspondant de O III : en effet, pour S III on a 512, et pour O III, on a 267,26. Nous devons donc nous borner à comparer la somme des écarts de S III à celle des écarts

de O III, et nous observons rigoureusement que $\Sigma\Delta\nu$ de S III qui est égal à 1888, est double de $\Sigma\Delta\nu$ de O III qui est 944,3. Il semble donc que l'on puisse conclure, par analogie avec ce qui est observé dans le cas de l'effet Zeeman, pour les valeurs de g de certains groupes de termes (entre autres, cas des intercombinaisons de O II (8 p. 62)) que les valeurs de la fonction Γ sont anormales si on les considère séparément pour chacun des termes triples de $4s$ et $4p$, mais qu'au contraire, prises pour l'ensemble de ces mêmes termes, la fonction Γ est normale. D'où pour S III, *la somme des variations d'énergie des couplages dérivant de ns et np est égale à deux fois celle correspondante de O III.*

Voici donc deux remarques analogues pour P II et O III qui peuvent se résumer ainsi : *dans les circuits fermés :*

$$\begin{array}{ccccc} nd^3D_3 & np^3P_2 & ns^3P_2 & np^3D_{3,2} & nd^3D_3 \\ nd^3D_2 & np^3P_{2,1} & ns^3P_{0,1,2} & np^3D_{3,2,1} & nd^3D_2 \\ nd^3D_1 & np^3P_{2,1,0} & ns^3P_{0,1,2} & np^3D_{2,1} & nd^3D_1 \end{array}$$

l'électron optique donne naissance, sur les trajectoires np et ns , à une dispersion d'énergie intérieure aux termes multiples triples dont la somme est normale pour l'ENSEMBLE de ces termes appartenant respectivement à N II, O III, P II ou S III d'où deux relations simples entre ces mesures, évaluées en fréquence, et les charges positives des éléments précédents :

$$N II + O III = P II \quad \text{et} \quad S III = 2 \times O III.$$

On peut les réunir ainsi :

$$P II + O III = N II + S III.$$

On peut aussi étudier les mêmes relations précédentes d'une manière différente que voici : ce qui est à la base, c'est

l'écart spécifique total c'est-à-dire, par exemple, dans le cas de N II, l'écart, somme des écarts :

$$ns^3P_{0,2} + np^3P_{0,2} + np^3D_{1,3}$$

ou 418,4 ramené à l'unité de charge positive du noyau ou $\frac{418,4}{7} = 59,74$; et dans le cas de O III, c'est l'écart correspondant $\frac{944,33}{8} = 118,04$. Nous voyons que l'écart spécifique de O III est double de celui de N II.

Cela peut être rapproché du fait que les valeurs des termes $3sP$, $3pP$, $3pD$ de N II sont à peu près moitié moindre que celles des termes correspondants de O III, les écarts spécifiques des termes étant aussi proportionnels à leurs énergies moyennes.

En ce qui concerne S III et O III, l'écart spécifique 118,07 de S III est rigoureusement égal à celui de O III qui est 118,04. Nous écrirons, pour arriver à une remarque analogue au sujet de P II, que *l'écart spécifique de S III, dont la charge positive du noyau est double de celle de O III, est la moyenne des écarts spécifiques de O III et O III*. Alors, pour P II, nous observons également que *son écart spécifique 90,6 est à peu près la moyenne des écarts spécifiques de N II et O III*, soit $\frac{59,73 + 118,04}{2} = 89$, en liaison avec ce fait que la charge positive de P est égale à la somme des charges positives de N et O. Voyons ce que nous allons en tirer au point de vue des valeurs énergétiques des termes correspondants. S'il n'y avait pas un amas électronique de 10 électrons qui font écran, dans S III et P II entre les actions réciproques des charges positives du noyau et de la charge négative de l'électron, nous pourrions essayer de comparer la structure énergétique intérieure de S III à celle de O III, et celle de P II à celle de N II. Mais on comprend que les trajectoires sont modifiées par ce grand nombre d'électrons sur sous-couches complètes, plus qu'elles ne l'étaient dans

N II et O III. Négligeons cependant un instant, ces amas qui n'interviennent d'ailleurs pas pour l'établissement des valeurs de J , moment résultant de chaque structure électronique. Nous admettons, comme nous avons trouvé que cela avait lieu dans O II et O III, que ces écarts spécifiques sont proportionnels aux énergies. Alors, nous attendrions pour un terme tel $4s^3P$ de S III une énergie égale à celle de $3s^3P$ de O III, et de même pour P II, nous espérerions pour $4s^3P$ une valeur qui serait la moyenne des valeurs des termes $3s^3P$ de O III et N II. Mais en réalité, la présence de ces amas électroniques plus compliqués dans la deuxième période que dans la première fera croître les valeurs des constantes d'écran, c'est-à-dire rendront plus lâches le couplage des charges positives du noyau et de la charge négative de l'électron. D'où résulte cette conclusion que les valeurs précédemment attendues pour les termes ns^3P ne peuvent être que des valeurs *maxima* des énergies des termes considérés. En fait, les valeurs attribuées à $4s^3P$, par exemple, dans S III sont voisines de 135 600, valeur qui est inférieure à 177 000 environ qui est la fréquence du terme $3s^3P$ de O III. De même pour P II, $4s^3P$ a une fréquence de 73 900 d'après Bowen, qui est bien inférieure à la $1/2$ somme de $3s^3P$ de O III (savoir 177 000) et N II (savoir 89 900). L'écart est plus grand dans le cas de P II que dans le cas de O III; cela est compréhensible car l'électron optique dans P II n'est soumis qu'à une seule charge positive non compensée du noyau, et par suite le couplage entre noyau et électron émissif est très lâche.

Je fais remarquer que si on divise chacune des valeurs de A de P II par la demi-somme des facteurs d'ionisation de N II et O III, savoir $\frac{1}{2} (2^2 + 3^2)$ on arrive à ce fait que chacune des valeurs ainsi obtenues est la somme de celles correspondantes de N II et O III, et qu'au total on trouve 59,1 qui est bien la somme de 29,6 pour N II et de 29,6 pour O III. Cette

quantité 59,1 représente de plus la valeur globale correspondante que l'on aurait dû obtenir pour S III s'il n'y avait pas eu, par le fait, étranglement de l'écart du terme $4s. {}^3P_{0,2}$ de S III sous l'influence des termes de la trajectoire 3d.

Cependant, dans l'ordre des idées actuelles on ne peut, se représenter ce que sous-entend cette ionisation intermédiaire à 2 et 3 à laquelle je fais allusion en divisant A par $\frac{1}{2} (2^2 + 3^2)$.

Il serait nécessaire d'étendre les études précédentes (47) à des spectres, à multiplicité-impaires, d'éléments à charges positives en relations simples entre elles. Mais les publications sont incomplètes ou les travaux non achevés. Il reste cependant très intéressant à établir, entre spectres analogues, de telles relations *quantitatives*, qui se trouvent donner, entre autre, un procédé de vérification de l'exactitude des spectres établis.

RÉSUMÉ DES RÉSULTATS OBTENUS

Les spectres du soufre, une et deux fois ionisé, furent obtenus par la méthode de la décharge dans un tube de Geissler contenant une atmosphère de soufre convenablement entretenue, et photographiés à l'aide d'un réseau ou de prismes de verre et de quartz. Après en avoir fait le relevé général de λ 2 089 Å. à 7 634 Å, j'ai séparé les raies en ordres d'ionisation, en utilisant principalement les variations de pression. Enfin j'ai étudié l'effet Zeeman de 55 raies du spectre de S II et de 51 raies de celui de S III. Les composantes magnétiques obtenues étaient assez fines malgré la difficulté d'entretien d'une pression convenable de la vapeur de soufre dans la région utile du capillaire. Le champ magnétique était de 31 700 gauss, le plus intense que l'on ait obtenu jusqu'ici avec des pièces polaires percées : ce résultat a été atteint grâce à un perfectionnement nouveau des tubes de Geissler que j'ai fait construire pour cette étude.

A l'aide des mesures précédentes, j'ai établi la plupart des triplets de S III, classé une raie simple et quelques quintuplets en parvenant à donner aux termes ainsi trouvés, les valeurs, en fréquences, convenables. La position respective des multiplets dans le spectre est normale, leurs écarts sont également compatibles avec ceux antérieurement établis pour des spectres analogues voisins, tels ceux de P II, de N II et de O III.

De même j'ai établi le système des quadruplets de S II et vérifié, par l'effet Zeeman, l'exactitude de certains doublets publiés par Ingram. La position des multiplets et les écarts des termes sont en général normaux, mais dans certains cas que j'ai indiqués ils s'écartent des règles de Hund.

Pour terminer, j'ai réussi à établir des relations nouvelles de dispersion d'énergie entre certains termes des spectres semblables N II, O III, P II, S III, ces relations correspondant à celles qui existent entre les charges nucléaires de ces ions. Je suis arrivé d'autre part à cette conclusion que pour un cycle convenablement choisi de l'électron émissif, on observe que la somme des facteurs Γ est normale absolument comme on trouvait, dans l'étude de l'effet Zeeman, que la somme des valeurs des coefficients g pour un ensemble de termes convenables était également normale.

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1. A. SOMMERFELD. — *Atombau und Spektrallinien*, 4^e édit., Braunschweig, 1924.
2. D. R. HARTREE. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 24, p. 89, 1928.
3. F. HUND. — *Linienspektren und periodisches System des Elements*, Berlin, 1927.
4. H. N. RUSSELL. — *Nat. Acad. Sci. Proc.*, 11, p. 314, 1925.
5. A. LANDÉ. — *Zeits. f. Physik*, 15, p. 189, 1923.
6. F. CROZE et J. GILLES. — *C. R.*, 184, p. 1053, 1927.
7. A. FOWLER et FREEMAN. — *Proc. Roy. Soc. A.* 114, p. 662, 1927.
8. C. MIHUL. — *Ann. d. Physique*, 9, pp. 261-380, 1928.
9. H. N. RUSSELL. — *Phys. Rev.*, 30.
10. A. FOWLER. — *Proc. Roy. Soc., A.* 117, p. 317, 1927.
11. I. S. BOWEN. — *Phys. Rev.*, 29, p. 510, 1927.
12. N. LOCKYER. — *Proc. Roy. Soc., A.* 80, p. 50, 1907.
13. H. KAYSER. — *Handbuch der Spektroskopie*, 6, p. 412, Leipzig, 1912.
14. B. DUNZ. — *Seriengentze der linienspektren*. Diss. Tübingen, 1911, Berechnung den Serien.
15. J. J. HOPFIELD. — *Phys. Rev.*, 26, p. 282, 1925.
16. R. A. MILLIKAN et I. S. BOWEN. — *Phys. Rev.*, 24, p. 209, 1924.
17. R. A. MILLIKAN et I. S. BOWEN. — *Phys. Rev.*, 25, p. 600, 1925.
18. I. S. BOWEN. — *Phys. Rev.*, 31, p. 38, 1928.
19. E. et L. BLOCH. — *C. R.*, 185, p. 761, 1927.
20. I. S. BOWEN et R. A. MILLIKAN. — *Phys. Rev.*, 25, p. 596, 1925.
21. J. GILLES. — *C. R.*, 188, pp. 63 et 320, 1929.
22. I. S. BOWEN et R. A. MILLIKAN. — *Phys. Rev.*, 24, p. 209, 1924.
23. S. B. INGRAM. — *Phys. Rev.*, 32, p. 172, 1928.
24. P. LACROUTE. — *Journal de Physique*, p. 180, mai 1928 et *C. R.*, 187, p. 975, 1928.
25. L. et E. BLOCH. — *C. R.*, 188, p. 160, 1929 et *Ann. de Physique*, 12, p. 5, 1929.
26. D. K. BHATTACHARYA. — *Proc. Roy. Soc. A.* 122, p. 416, 1929 et *Nature*, t. CXXII, p. 241, 1928.

27. J. GILLES. — *C. R.*, 186, pp. 1109 et 1154, 1928. *Journ. d. Phys.*, Bulletin p. 96 et s.
28. S. B. INGRAM. — *Phys. Rev.*, 33, p. 907, 1929.
29. F. L. O. WADSWORTH. — *Astrophys. J.*, 1896.
30. EAGLE. — *Astrophys. J.*, 31, p. 120, 1910.
31. P. ZEEDAN. — *Verhandelingen over Magneto-Optische Verschijnzelen*, Leiden, 1921, p. 181.
32. P. ZEEMAN. — *Verhandelingen over Magneto-Optische Verschijnzelen*, Leiden, 1921, p. 331.
33. K. JACOBSON. — *Photographische Ind.*, 26, pp. 56-62, 1928.
34. J. DUCLAUX et C. JEANTET. — *J. de Physique*, 2, p. 154, 1921.
35. J. I. GRAHAM. — *Proc. Roy. Soc., A.* 84, p. 311, 1910.
36. V. HENRI et C. TÈVES. — *C. R.*, 179, p. 1156, 1924.
37. J. J. THOMPSON. — *Phil. mag.* (5) t. XXXII, p. 321, 1891 et *Phil. mag.*, nov. 1927.
38. TOWNSEND et DONALDSON. — *Phil. mag.*, janvier 1928.
39. K. A. MAC KINNON. — *Phil. mag.*, novembre 1929.
40. S. K. MITRA. — *Ann. d. Phys.*, 19, p. 315, 1923.
41. C. MEGGERS et F. KIESS. — *Bull. Bur. Standards Washington*, 14, p. 637, 1918.
42. H. KAYSER. — *Tabelle des Schwingungszahlen*, Berlin, 1925.
43. A. LANDÉ et E. BACK. — *Zeeman effekt und multiplettstruktur des spektrallinien*, Berlin, 1925.
44. J. GILLES. — Bandes ultraviolettes de S, *C. R.*, 188, p. 1607, 1929.
45. A. FOWLER. — *Proc. Roy. Soc., A.* 107, p. 37, 1925.
46. J. FREEMAN. — *Proc. Roy. Soc., A.* 117, p. 317, 1927 et A. 124, p. 654, 1929.
47. J. GILLES. — *Journal de Physique*, séance de la Section de Nancy du 20 décembre 1928, *Bull.*, p. 28 s. et même *Bull.*, p. 58 s.
48. J. HARGREAVES. — *Proc. Roy. Soc., A.* 124, p. 568, 1929.
49. H. N. RUSSELL, A. G. SHENSTONE, L. A. TURNER. — *Phys. Rev.*, 33, p. 900, 1929.
50. I. S. BOWEN. — *Phys. Rev.*, 29, p. 231, 1927.
51. A. FOWLER et W. H. SCHOYN. — *Proc. Roy. Soc., A.* 118, p. 46, 1928.
52. A. FOWLER. — *Proc. Roy. Soc., A.* 123, p. 422, 1929.
53. M. SAHA et P. K. KICHLU. — *Indian Journal of Physics*, vol. II, Part. III, 1928.
54. I. S. BOWEN. — *Phys. Rev.*, 31, p. 34, 1928 et *Suresh Chandra Deb. Nature* du 5 octobre 1929, p. 513.
55. K. T. COMPTON et J. C. BOYCE. — *Phys. Rev.*, 33, p. 145, 1929.
56. H. DINGLE. — *Proc. Roy. Soc., A.* 122, p. 144, 1929.
57. H. E. WHITE. — *Phys. Rev.*, 33, p. 921, 1929.

- 58. J. GILLES. — *C. R.*, 188, p. 1158, 1929.
 - 59. A. LANDÉ. — *Zeits. f. Physik.*, 25, p. 48, 1924.
 - 60. A. LANDÉ. — *Zeits. f. Physik.*, 19, p. 112, 1923.
 - 61. S. GOUDSMIT. — *Phys. Rev.*, 31, p. 946, 1928.
 - 62. S. GOUDSMIT et C. I. HUMPHREYS. — *Phys. Rev.*, 31, p. 960, 1928.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.	
§ 1.	1
§ 2. Choix de l'élément à étudier	13
§ 3. Les travaux antérieurs sur la structure des spectres de raies du soufre	15
§ 4. Division du présent mémoire	18
§ 5.	19

PREMIÈRE PARTIE

Etude expérimentale des spectres de raies du soufre.

CHAPITRE PREMIER. — *Les spectrographes et leurs montages, les plaques photographiques.*

§ 6. Les spectrographes et leurs montages	21
§ 7. Les plaques photographiques	25

CHAPITRE II. — *La production, le relevé des spectres et leur séparation en ordres d'ionisation.*

§ 8. La production des spectres.	27
§ 9. Le relevé des spectres et la séparation en ordres d'ionisation	30
Tableau des raies de S II avec leur classification	35
Tableau des raies de S III avec leur classification	56
Tableau des raies de S IV	65

CHAPITRE III. — *La production du spectre dans le champ magnétique, les résultats obtenus.*

§ 10. La production du spectre dans le champ magné- tique	68
§ 11. Les résultats obtenus pour S II et S III	70
Système des quadruplets de S II	71
Système des doublets de S II	73
Système des triplets de S III	74
Système des quintuplets de S III	75
Effets Zeeman de raies non classées.	76

DEUXIÈME PARTIE

Pages

*Interprétation théorique des résultats expérimentaux.*CHAPITRE PREMIER. — *Le spectre de S III.*

§ 13. Configurations atomiques de S III, multiplets.	77
§ 14. Première famille de configurations électroniques.	77
§ 15. Termes triples	78
§ 16. Termes simples	90
§ 17. Tableau des valeurs des termes triples et simples.	90
§ 18. Application des règles de Landé.	92
§ 19. Deuxième famille de configurations électroniques.	95
§ 20. Termes quintuples	95
§ 21. Termes triples	100
§ 22. Présence de raies de S III dans certaines étoiles	102

CHAPITRE II. — *Le spectre de S II.*

§ 23. Configurations atomiques de S II, multiplets	103
§ 24. Première famille de configurations électroniques.	103
§ 25. Termes quadruples du premier système	103
§ 26. Termes doubles du premier système	116
§ 27. Tableau des valeurs des termes quadruples et doubles.	117
§ 28. Application des règles de Landé	117
§ 29. Termes doubles du deuxième système	121
§ 30. Deuxième famille de configurations électroniques.	124
§ 31. Présence de raies de S II dans certaines étoiles	124

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER. — *Analyse de certaines configurations électroniques.*

§ 32. Application de la loi des doublets irréguliers à Si I, P II et S III.	125
§ 33. Application de la loi des doublets irréguliers à S II et Cl III	127
§ 34. Application de la loi des doublets réguliers à S II et S III, Si I, P II et Cl III	131

CHAPITRE II. — *Couplage vectoriel dans certains termes multiples de N II, O III, P II et S III et relations nouvelles.*

§ 35	133
§ 36. RÉSUMÉ	143
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	145

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Etude de l'évolution des hydroxydes métalliques
par des procédés physico-chimiques**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 27 juin 1930.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

